

**ESTUDIO DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO DE
ESTAÑADO DE PLATINAS DE COBRE PARA LA EMPRESA COBRES
DE COLOMBIA LTDA.**

**SHIRLEY MILENA VILLAMIZAR PORRAS
SANDRA GRACIELA RODRÍGUEZ GUERRERO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA**

2004

**ESTUDIO DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO DE
ESTAÑADO DE PLATINAS DE COBRE PARA LA EMPRESA COBRES
DE COLOMBIA LTDA**

**SHIRLEY MILENA VILLAMIZAR PORRAS
SANDRA GRACIELA RODRÍGUEZ GUERRERO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

**Director.
LUIS ORLANDO AGUIRRE RODRÍGUEZ
M.Sc. Ingeniero Metalúrgico**

**Codirector
CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO
M.Sc. Ingeniero Metalúrgico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA**

2004

DEDICATORIA

A DIOS por darme la vida, la salud y la sabiduría para que cada día sea exitosa en su fe.

A mis padres MERY y SANTIAGO porque con su amor, dedicación y comprensión se han hecho realidad mis sueños.

A mis hermanos GIOVANNY y JOHN JAIRO por su cariño y compañía.

A GUSTAVO por abrirme las puertas de su corazón y por todos los momentos bellos momentos que he vivido a su lado.

A mis amigos especialmente a Lina María por ser como mi hermana.

SHIRLEY MILENA

DEDICATORIA

A mis padres por ayudarme a realizar este sueño. GRACIAS.

A mis hermanos especialmente a Alejandra por ser la persona por quien deseo tener lo mejor.

A Esteban y Karen, por alegrarme la vida con su existencia.

A Benny por aguantarme, comprenderme y estar ahí cuando lo necesito.

SANDRA GRACIELA

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos:

Al profesor Orlando Aguirre por su valiosa asesoría en la dirección del proyecto

Al profesor Custodio Vásquez por su orientación y sus excelentes aportes durante la realización de la presente investigación.

A los técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por su gran ayuda y colaboración y en especial a Ambrosio Carrillo por su paciencia, y desinteresada dedicación.

A Cobres de Colombia Ltda. por creer y financiar este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
OBJETIVOS GENERALES	3
OBJETIVOS ESPECIFICOS	3
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA SOBRE RECUBRIMIENTOS	4
1.1 GENERALIDADES	4
1.2 CARACTERÍSTICAS PARA UN ADECUADO RECUBRIMIENTO	5
1.3 PROCEDIMIENTOS DE APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS	6
1.3.1 Inmersión en un metal en fusión	6
1.3.2 Metalización por proyección con pistola	6
1.3.3 Electrólisis	7
1.3.4 Tratamientos termoquímicos de difusión	7
1.3.5 Placado	7
1.4 IMPORTANCIA DEL ESTAÑO Y SUS PROPIEDADES	8
1.4.1 Baños ácidos	9
1.4.2 Baños alcalinos	10
1.5 FUNDAMENTOS DE LA ELECTRODEPOSICIÓN	11

1.5.1	Teoría de la electrolisis	11
1.5.2	Leyes de la electrolisis	12
1.5.3	Eficiencia o rendimiento de la corriente	14
1.5.4	Potenciales de los electrodos	14
1.5.5	Sobrepotencial	16
1.5.6	Sobretensión de hidrógeno	17
1.5.7	Polarización	19
1.5.8	Clases de polarización	22
1.6	CINÉTICA	24
1.6.1	Teoría de cristalización de los metales	24
1.6.2	Cinética electroquímica	27
2.	VARIABLES DEL PROCESO	32
2.1	DENSIDAD DE CORRIENTE	32
2.2	AGITACIÓN	32
2.3	TEMPERATURA	33
2.4	EFEECTO DEL pH	34
2.5	EFECTOS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL BAÑO	35
2.5.1	Concentración del compuesto metálico	35
2.5.2	Concentración del ion metálico	36
2.5.3	Naturaleza de los aniones y de los cationes	37
2.6	EFECTOS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL BAÑO	37

2.6.1	Resistencia eléctrica	37
2.6.2	Resistividad de la solución	39
2.6.3	Tensión superficial	39
3.	PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE	40
3.1	TRATAMIENTO MECÁNICO	40
3.2	DESENGRASE	41
3.3	ENJUAGUE	42
3.4	DECAPADO	42
4.	METODOLOGÍA EMPLEADA PARA EL DESARROLLO DEL PROYECTO	44
4.1	EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS	44
4.1.1	Equipos y materiales de laboratorio	44
4.1.2	Reactivos	45
4.2	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	45
4.2.1	Componentes del sistema	45
4.2.2	Preparación de los electrodos	46
4.2.3	Reacciones del proceso de estañado	50
5.	FASE EXPERIMENTAL	53
5.1	ENSAYOS PRELIMINARES	53
5.1.1	Caracterización en la celda Hull	54

5.1.2	Caracterización en la celda convencional	66
5.2	ENSAYOS FINALES	79
5.3	RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	82
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS PRUEBAS DE CALIDAD DEL RECUBRIMIENTO	94
6.1	ADHERENCIA	94
6.1.1	Resultados del ensayo de Flexión	95
6.2	POROSIDAD	96
6.2.1	Resultados del ensayo de porosidad	97
6.3	BRILLO	98
6.4	DUREZA	99
6.5	MORFOLOGÍA DEL DEPÓSITO FORMADO	100
7.	CONCLUSIONES	104
8.	RECOMENDACIONES	107
	BIBLIOGRAFÍA	108

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Soluciones desengrasantes	41
Tabla 2. Composición de las soluciones de decapado químico (mg/l)	43
Tabla 3. Dimensiones de las platinas para los ensayos preliminares	48
Tabla 4. Dimensiones de las platinas para los ensayos finales	48
Tabla 5. Resultado de la variación de la eficiencia según el electrodo	70
Tabla 6. Resultado de la variación del espesor según el electrodo	72
Tabla 7. Influencia de la relación de áreas cátodo-ánodo en la eficiencia	73
Tabla 8. Resultados experimentales de eficiencia de corriente catódica contra la distancia entre electrodos	75
Tabla 9. Resultados de la variación de la eficiencia y el espesor con el tiempo	76
Tabla 10. Rangos de trabajo establecidos mediante los ensayos ensayos preliminares	80
Tabla 11. Interacción entre las variables del diseño experimental al azar	81

Tabla 12.	Voltajes leídos para los diferentes ensayos	82
Tabla 13.	Resultados de la eficiencia para la electrodeposición de estaño en platinas de cobre aplicando el diseño factorial 2^3	83
Tabla 14.	Resultados de los espesores para la electrodeposición de estaño en platinas de cobre aplicando el diseño factorial 2^3	84
Tabla 15.	Influencia del tiempo de electrodeposición en la porosidad.	97

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1. Representación de los requerimientos de potencial para celda simple	17
Figura 2. Sobrevoltaje del metal con respecto al Hidrógeno	19
Figura 3. Transporte del ion estaño desde de la solución hasta la red cristalina	25
Figura 4. Sistema electroquímico atravesado por una corriente eléctrica	27
Figura 5. Proceso de electrodeposición de estaño en platinas de cobre	46
Figura 6. Forma diseño de los cátodos	47
Figura 7. Proceso de estañado de platinas de cobre	52
Figura 8. Esquema general de la celda Hull	55
Figura 9. Variación de las densidades de corriente a lo largo del cátodo	56
Figura 10. Distribución de la densidad de corriente sobre toda la longitud del cátodo	57
Figura 11. Delimitación de la platina en cuatro zonas	57

Figura 12.	Esquema general de la celda convencional	66
Figura 13.	Comparación del ánodo de estaño y de grafito según la eficiencia	71
Figura 14.	Comparación del ánodo de estaño y de grafito según el espesor	72
Figura 15.	Relación de las áreas cátodo-ánodo en función de la eficiencia	74
Figura 16.	Determinación de la distancia entre electrodos en función de la eficiencia	75
Figura 17.	Variación del porcentaje de eficiencia con el tiempo	77
Figura 18.	Variación del espesor con el tiempo	77
Figura 19.	Grafica comparativa de los resultados de espesor	86
Figura 20.	Diagrama de barras estandarizado para el espesor (Pareto)	87
Figura 21.	Tabla de doble entrada para la electrodeposición del estaño. (Temperatura vs. Tiempo)	88
Figura 22.	Tabla de doble entrada para la electrodeposición del estaño. (pH vs. Tiempo)	89
Figura 23.	Grafica comparativa de los resultados de eficiencia	90
Figura 24.	Presentaciones de las platinas de cobre	91

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	pág.
Fotografía 1. Platinas de cobre sin recubrir	49
Fotografía 2. Ánodos de estaño puro	50
Fotografía 3. Celda Hull con sistema de calentamiento que incluye agitación	54
Fotografía 4. Platina estañada a 1 amperio. (Zona frontal)	60
Fotografía 5. Platina estañada a 1 amperio. (Zona posterior)	60
Fotografía 6. Platina estañada a 2 amperios. (Zona frontal)	61
Fotografía 7. Platina estañada a 2 amperios. (Zona posterior)	62
Fotografía 8. Platina estañada a 3 amperios. (Zona frontal)	63
Fotografía 9. Platina estañada a 3 amperios. (Zona posterior)	63
Fotografía 10. Aspecto superficial de las platinas estañadas a $T=40^{\circ}\text{C}$, $t = 8.5 \text{ min.}$ y $\text{pH} = 1.5$	92
Fotografía 11. Aspecto superficial de una platina estañada a $T=50^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ min.}$ y $\text{pH} = 1$	93
Fotografía 12. Superficie de las platinas estañadas después del ensayo de flexión	96
Fotografía 13. Micrografía del aspecto general de los depósitos a 75X	100
Fotografía 14. Micrografía del aspecto general de los depósitos a 1000X	101

Fotografía 15. Micrografía del corte transversal de la platina estañada a 500X	102
Fotografía 16. Micrografía de uno de los bordes de la probeta a 150X	102

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO DE ESTAÑO DE PLATINAS DE COBRE PARA LA EMPRESA COBRES DE COLOMBIA LTDA.*

AUTORES: SHIRLEY MILENA VILLAMIZAR PORRAS
SANDRA GRACIELA RODRÍGUEZ GUERRERO**

PALABRAS CLAVES: Decapado, depósito, eficiencia, electrodeposición, electrolito, estañado.

DESCRIPCIÓN

El cobre forma una capa pasiva que lo protege del ambiente que lo rodea, la cual tiene una apariencia indeseable, por ello se requiere un recubrimiento metálico para mejorar dicha característica.

La empresa Cobres de Colombia Ltda. produce platinas de cobre que se utilizan en la industria electrónica. Sin embargo, las exigencias del mercado nacional es que dichas platinas sean protegidas con estaño para mejorar su resistencia a la corrosión y su acabado superficial. Se planteó un estudio a nivel de laboratorio de las condiciones más apropiadas para obtener depósitos con las mejores características de espesor, porosidad, brillo, y adherencia. El desarrollo del estudio se realizó en dos fases: primero, se ejecutaron una serie de ensayos preliminares con el fin de establecer los rangos máximos y mínimos de las variables (corriente, pH, temperatura y tiempo); y segundo mediante la ayuda de un diseño estadístico se analizó la influencia de cada una de las variables y se determinaron las condiciones más apropiadas para realizar la electrodeposición. Finalmente se evaluaron las propiedades del depósito obtenido.

Al final del estudio se concluyó que las mejores condiciones de trabajo fueron: un electrolito de sulfato de estaño con 0.3 g/l de ácido tartárico, un ánodo de estaño, una relación de áreas cátodo-ánodo de 1:2, una distancia entre electrodos de 5.7 cm., una densidad de corriente de 1 A/dm², un pH de 1.5, una temperatura de 40 °C y un tiempo de 8.5 minutos.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Luis Orlando Aguirre. (UIS).

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE MAIN VARIABLES OF THE PROCESS OF TIN-PLATING OF SHEET FOR THE COMPANY COBRES OF COLOMBIA LTDA.*

AUTHORS: SHIRLEY MILENA VILLAMIZAR PORRAS
SANDRA GRACIELA RODRÍGUEZ GUERRERO**

KEY WORDS: Pickling, deposit, efficiency, electroplating, electrolyte, tin-plating.

DESCRIPTION

The copper form a passive layer that protects it of the atmosphere that surrounds it, which has an undesirable appearance, for that reason a metallic covering is required to improve this characteristic.

The company Cobres of Colombia Ltda. produces sheet of copper that are used in the electronic industry. Nevertheless, the exigencies of the national market are that these sheets are protected with tin to improve their resistance to the corrosion and surface finishes his. A study at level of laboratory of the most appropriate conditions considered to obtain deposits with the best characteristics of thickness, porosity, brightness, and adhesion. The development of the study was made in two phases: first, a series of preliminary tests with the purpose of establishing the maximum and minimum ranks of the variables (current, pH , temperature and time) was executed; and second by means of the aid of a statistical design the influence of each one of the variables was analyzed and the most appropriate conditions were determined to make the electroplating. Finally the properties of the obtained deposit were evaluated.

At the end of the study one concluded that the best conditions of work were: a tin sulphate electrolyte with 0,3 g/l of tartaric acid, a tin anode, an area ratio 1:2 cathode-anode, one distances between electrodes of 5, 7 cm., a traffic density of $1 A/dm^2$, pH of 1,5, a temperature of 40 °C and a time of 8,5 minutes.

* Grade Project

** Faculty of Physiochemical Engineering. School of Engineering Metallurgical and Science of Materials. Luis Orlando Aguirre. (UIS)

INTRODUCCIÓN

Desde 1.965 Cobre de Colombia Ltda. participa con recursos humanos y tecnológicos en el proceso de desarrollo económico del país, mediante el suministro de materiales y servicios a los fabricantes de conductores y equipos eléctricos utilizados en proyectos públicos y privados.

En esta empresa una de las líneas de producción son las platinas de cobre que se usan en la industria electrónica, y son componentes requeridos para la fabricación de tableros y transformadores eléctricos. La industria nacional e internacional les solicita que estas platinas estén recubiertas parcial o totalmente de estaño con el fin de obtener mayor resistencia a la corrosión y un mejor acabado superficial, sin llegar a afectar negativamente la alta conductividad de cobre.

Como la empresa no cuenta con una planta de estañamiento propia, a través de su departamento de investigación solicitó a la escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander un estudio a nivel de laboratorio a cerca de las condiciones más apropiadas para desarrollar este proceso; y de esta manera analizar si a futuro es viable el diseño y la construcción de la planta ya mencionada.

Teniendo en cuenta que el recubrimiento que se desea lograr es de un espesor muy pequeño, se escogió el método de electrodeposición por ser el más ampliamente utilizado a nivel industrial para obtener esta característica.

Los recubrimientos metálicos obtenidos por electrodeposición son una tecnología de capa que realza las características mecánicas y fisicoquímicas de

los substratos. Con la electrodeposición, una capa metálica de estaño se deposita sobre la superficie del cobre usando una corriente eléctrica aplicada a un baño ácido o alcalino, siendo la principal diferencia entre estos dos el tono final y la eficiencia electrolítica.

El estaño se presentó y se utilizó como una alternativa atractiva en la protección de las platinas de cobre, por ser uno de los pocos metales que con el pasar del tiempo mantiene su apariencia original, debido a su estabilidad frente a algunos ácidos y a su notable resistencia a la corrosión.

De acuerdo con muchos estudios realizados en el campo de la electrodeposición de estaño, se destaca el baño ácido de sulfato de estaño por ser el que presenta mayor utilidad como recubrimiento protector. Por lo tanto en el desarrollo de este proyecto de investigación se tomó como punto de partida las condiciones electrolíticas mencionadas en la literatura [2].

El desarrollo de este estudio se realizó en dos fases, en la primera se ejecutaron una serie de ensayos preliminares con el fin de establecer los rangos máximos y mínimos de las variables independientes y determinar algunos parámetros constantes y en una segunda fase mediante la ayuda de un diseño estadístico se analizó la influencia de cada una de las variables y se determinaron las condiciones más apropiadas para realizar la electrodeposición. Finalmente se evaluaron las propiedades del depósito obtenido como la porosidad, la adherencia y el brillo.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERAL

Determinar en el ámbito del laboratorio las condiciones adecuadas de las siguientes variables: corriente, pH, temperatura y tiempo, para realizar la electrodeposición de estaño en platinas de cobre para la empresa Cobres de Colombia Ltda.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✚ Mediante la investigación bibliográfica, determinar cuál es el electrolito y la concentración adecuada que permita formar las películas más homogéneas, compactas y con mayor eficiencia en el proceso.
- ✚ Determinar el valor más apropiado de cada variable investigada (corriente, pH, temperatura y tiempo) contra la eficiencia de corriente catódica con el propósito de consumir la menor cantidad de posible de corriente en el proceso.
- ✚ Obtener el espesor mínimo de la película depositada, que presente las mejores características de espesor, porosidad y adherencia.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA SOBRE LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS

1.1 GENERALIDADES [1]

Los recubrimientos metálicos constituyen un campo de interés industrial, bien sea para fines decorativos o como medida de protección contra la corrosión o los dos a la vez. En el caso de la corrosión de metales situados en una atmósfera agresiva, el electrólito es la zona húmeda cercana al metal, que no podemos modificar excepto en ciertos casos mediante inhibidores en fase vapor. No se puede emplear la protección catódica clásica. Algunas de las soluciones son el diseño, selección de metales y el empleo de recubrimientos protectores que separen el electrólito de los ánodos y cátodos. La función principal de un recubrimiento protector es intentar evitar el contacto entre el electrólito y el metal.

Desde mediados de los años ochenta se ha constatado una evolución continua en el campo de la electrodeposición de metales, con la búsqueda de nuevas aleaciones o nuevas aplicaciones.

Los recubrimientos que se aplican pueden clasificarse en:

- *Metálicos.* El metal se deposita por un proceso electroquímico de electrodeposición de metales como el níquel, cinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etcétera.

- *No metálicos.* Podemos incluir dentro de éstos las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas. Grasas, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal.
- *Orgánicos de materiales plásticos.* Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.

1.2 CARACTERÍSTICAS PARA UN ADECUADO RECUBRIMIENTO ^[1]

Un buen recubrimiento debe reunir las siguientes condiciones para constituir una solución idónea.

- Perfecta adherencia a la superficie metálica, tanto en el momento de la aplicación como durante toda la vida de la instalación. La capacidad del recubrimiento de adherirse completamente al sustrato impide al agua infiltrarse bajo el recubrimiento, reduciendo la corrosión.
- Ser compactos y no porosos.
- Poder dieléctrico elevado. Por ser la corrosión un proceso electroquímico, un recubrimiento debería estar en capacidad de detener el flujo de corriente aislando la pieza de su medio ambiente. El recubrimiento también debe tener una gran rigidez dieléctrica, expresada en voltios por milímetros (V/mm) de espesor del revestimiento.
- No absorber humedad.
- Dureza para evitar su rotura (lo que ocasiona que quede la superficie metálica al descubierto).
- Elasticidad para absorber las dilataciones del metal base, sin fisurarse.

- Inerte e inalterable frente a los agentes químicos.
- Inerte ante hongos y bacterias.

1.3 PROCEDIMIENTOS DE APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ^[1]

La selección entre los diferentes procesos de aplicación de los recubrimientos metálicos se realiza siguiendo criterios especialmente: el espesor de protección, dimensión de las piezas, agresividad del medio, duración prevista, entre otros. A continuación se describen varios procedimientos de aplicación de recubrimientos:

1.3.1 Inmersión en un metal en fusión. Después de una adecuada preparación superficial (un decapado ácido por ejemplo), las piezas de acero se sumergen momentáneamente en un baño de un metal en fusión. Esta operación puede realizarse para una sola pieza o para un conjunto, o también en continuo para productos siderúrgicos como tuberías láminas, trefilados. Tal técnica se utiliza habitualmente para los recubrimientos de cinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), estaño y plomo. Después del enfriamiento, las piezas ya recubiertas pueden someterse a un tratamiento complementario de pasivación.

1.3.2 Metalización por proyección con pistola. Esta técnica consiste en proyectar sobre la superficie del acero, previamente preparada bajo condiciones especiales (chorreado con arena o granallado), un metal en estado de fusión por medio de una pistola. El espesor del recubrimiento se puede controlar fácilmente por el operador y puede variar según la

naturaleza del metal proyectado y el resultado que se espera obtener, la mayoría de los metales o aleaciones pueden aplicarse de esta manera: cinc, aluminio, acero inoxidable, estaño, plomo, níquel, cobre, etc.

1.3.3 Electrólisis. Después de una cuidadosa preparación superficial que incluye un decapado ácido, seguido de neutralización y lavado, las piezas por tratar se sumergen en soluciones que contienen sales de los metales a depositar. Las piezas se colocan en posición catódica, conectadas al polo negativo de un generador. Bajo la acción de la corriente eléctrica proporcionada por el generador, la pieza se recubre del metal contenido en el baño o bien puede ser suministrado por un ánodo soluble del metal en cuestión. Los metales depositados por vías electroquímicas son: cromo cobre, níquel, cinc, cadmio y estaño. Los depósitos obtenidos son por lo general de espesor pequeño (2 a 30 micrones).

1.3.4 Tratamientos termoquímicos de difusión. Los tratamientos termoquímicos de difusión, también conocidos como cementación, consisten en colocar las piezas de acero a tratar en una mezcla de polvo metálico y de enlazante (cemento) en un recinto a alta temperatura. El metal protector (recubrimiento) se difunde superficialmente en el metal base y forma una capa eficaz contra la corrosión. Los metales corrientemente aplicados por este método son el cinc “sherardización” y el aluminio.

1.3.5 Placado. Después de un tratamiento superficial especial, la lámina del metal para aplicar y el metal base se someten a un proceso de colaminación en caliente, obteniéndose al final lámina de acero recubierta del metal

aplicado. Este proceso puede efectuarse sobre una o las dos caras de la lámina del acero. El acero inoxidable, níquel, monel y el cobre se aplican comúnmente por esta técnica.

1.4 IMPORTANCIA DEL ESTAÑO Y SUS PROPIEDADES [2], [18]

El estaño es uno de los pocos metales que con el pasar el tiempo mantiene su apariencia original a la vez que presenta gran resistencia a la corrosión. El estaño es un metal muy blando, de color blanco plateado, con un hermoso brillo. Se presenta en tres variedades. El punto de transformación de la variedad gris a la blanca es de 18.6°C. Para temperaturas inferiores a 18.6°C la variedad gris es la estable y el estaño blanco normal se encuentra en estado meta estable; la aparición de la tonalidad gris se denomina “peste del estaño”, pero se presenta muy raramente.

El estaño se utiliza como metal protector contra la corrosión porque bajo la acción de un ambiente atmosférico o de soluciones acuosas de sales, éste tiene la propiedad de formar en su superficie películas insolubles de óxido muy compactas. Esta característica se ve favorecida por la hidrólisis de las combinaciones tetravalentes del estaño, ácido metaestánnico o hidróxido de estaño, insoluble. Además la sobretensión del hidrogeno en el estaño es muy alta, la resistencia del estaño a los agentes atmosféricos, al agua y a muchas soluciones salinas acuosas o a los ácidos débiles es apropiada bajo ciertas condiciones.

El estaño presenta una mínima estabilidad frente a los halógenos hidrácidos y sus sales, así como frente al ácido nítrico. En el caso de los ácidos tales como

el sulfúrico, fosfórico, y una gran cantidad de ácidos orgánicos como: tartárico, málico, oxálico, sólo lo atacan en presencia de un oxidante o del oxígeno del aire. Esta propiedad esencial permite emplear el estaño en envases de alimentos, los cuales se conservan en ausencia de aire. Por otra parte el estaño no es venenoso. Por estas razones el estaño tiene su principal aplicación en la industria de conservas como recubrimiento protector de los envases metálicos.

Los baños de estaño se dividen en dos clases:

1.4.1 Baños ácidos. Es posible depositar estaño de una larga variedad de baños ácidos estannosos, incluyendo cloruro, fluoruro, y sulfato. La cantidad de metal depositada a las mismas condiciones de corriente es el doble que en las soluciones alcalinas. Sin embargo, el inconveniente es su pequeño poder penetrante y la necesidad de usar recipientes protegidos con goma, plomo o de vidrio.

El baño de sulfato estannoso se encuentra en forma bivalente, con un rendimiento electrolítico casi del 100% y produce, como todos los baños ácidos de estaño, recubrimientos cristalinos bastos o generalmente depósitos formados por cristales sueltos. Por esto los baños técnicos necesitan la adición de sustancias que actúen como afinadoras de grano y alisadoras de la superficie. Tales sustancias son por ejemplo, gelatina, cola, cresoles, β -naftol, fenoles aromáticos, productos de polimerización de aminas primarias aromáticas y cetonas alifáticas. Las concentraciones de estas sustancias adicionales deben elegirse lo más elevadas posibles para evitar primordialmente la fragilidad, y las exfoliaciones. Hay que hacer notar que

una sola sustancia no basta para conseguir un buen efecto; es preciso utilizar al menos dos, de las cuales una debe ser cola.

Es notable la influencia de la preparación de las piezas sobre una de las propiedades más importantes de los recubrimientos de estaño: su porosidad; una larga duración del decapado o un sobredecapado conducen a un visible empeoramiento de los recubrimientos de estaño.

1.4.2 Baños alcalinos. Formados principalmente por el estannato sódico y potásico en forma tetravalente, con un rendimiento del 75%. En el baño de estannato sódico el estaño se encuentra como ion estánnico y solo en esta forma es posible obtener recubrimientos perfectos de estaño en un baño alcalino. Durante largo tiempo se han presentado dificultades para obtener el baño de estaño sin iones estannosos, que pueden formarse en el ánodo bajo ciertas condiciones. El estaño, como los demás metales tiene la tendencia en estado activo a disolverse con su más pequeña valencia. El paso a la mayor valencia, es decir, a ion estánnico tetravalente, sólo es posible con ánodos químicamente pasivos. Para conseguir este estado de pasividad química es preciso que exista en el baño cierta concentración de hidróxido sódico libre, elevada densidad de corriente y determinada temperatura.

El baño de estaño debe funcionar en condiciones tales, que la densidad de corriente este muy poco por debajo de la que forma la película amarillenta pasivadora y mantenerlo constantemente en este valor para evitar el empobrecimiento rápido del baño en iones de estaño, ya que todo el metal depositado en el cátodo será absorbido por el mismo baño por falta de disolución del ánodo.

El poder penetrante del baño de estannato es mejor que el del sulfato estannoso, especialmente con concentraciones de estaño elevadas. Se tienen dificultades debido a que los depósitos resultan grises o esponjosos debido a las impurezas del baño tales como el plomo, arsénico o antimonio que llegan a él por los ánodos de estaño no puro o por las sales del baño.

1.5 FUNDAMENTOS DE LA ELECTRODEPOSICIÓN [2]

1.5.1 Teoría de la electrolisis. En el proceso de electrólisis cuando se aplica una diferencia de potencial a dos electrodos en una solución de una sal metálica, el paso de la corriente puede generar cambios de naturaleza física y química los cuales se ven representados en la disociación de la sal, formando cationes cargados positivamente que emigran hacia al cátodo y aniones cargados negativamente que se mueven hacia el ánodo.

El fenómeno químico que se presenta es una reacción de reducción la cual ocurre en el cátodo por el paso de la corriente a través de los electrodos inmersos en la solución conductora, y respecto a la trayectoria de la corriente puede considerarse que esta entra por el ánodo y sale por el cátodo.

Otro concepto importante para tener en cuenta es la fuerza electromotriz de la celda, la cual está dada por la diferencia de potencial reversible de electrodo de los electrodos de la celda; este potencial puede ser medido tomando como referencia un electrodo de hidrógeno (al cual se le ha asignado previamente un potencial igual a cero) y combinándolo con el electrodo en cuestión.

Para realizar el cálculo de potencial para una reacción puede considerarse la ley de Nernst:

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) * \ln \frac{(D_p)^x}{(D_R)^y} \quad (1)$$

En donde:

E^0 : FEM., las actividades de los reactivos y los productos son iguales a uno

T: Temperatura en Kelvin

n: Número de electrones transferidos en la reacción

F: Constante de Faraday 23.06 Kcal. /V* eq-g

D_P : Actividades de los productos

D_R : Actividades de los reactivos

x,y: Coeficientes de la ecuación electroquímica.

1.5.2 Leyes de la electrolisis. El estudio de la electrólisis fue realizado inicialmente por el científico inglés Michael Faraday^[2] (1791-1867), la cual puede expresarse mediante los siguientes enunciados:

- **Primera ley.** La cantidad de cualquier elemento (radical o grupo de elementos) liberada en el cátodo o en el ánodo durante la electrólisis, es proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la solución:

$$W = E_q * I * t \quad (2)$$

Donde:

W: Peso depositado de sustancia (g)

E_q : Equivalente electroquímico (g/Ah)

I: Intensidad de corriente (A)

t: Tiempo de permanencia (h).

El equivalente electroquímico de un elemento o grupo de elementos es el número de gramos de una sustancia liberados por el paso de un culombio de electricidad a través de un electrolito. El peso depositado de sustancia puede expresarse también como:

$$W = \frac{ItP_a}{nF} \quad (3)$$

Donde:

I: Corriente (A)

t: Tiempo

P_a: Peso atómico

N: Número de electrones intercambiados

F: Constante de Faraday.

La velocidad con la cual se realiza la transferencia de masa está dada por la cantidad de masa reactante por unidad de tiempo y de área.

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{iP_a}{nF} \quad (4)$$

Donde $i = I/A$ se define como densidad de corriente, se observa que es proporcional a la velocidad de depósito de la especie de interés.

- **Segunda ley.** Las cantidades de elementos o radicales diferentes liberados por la misma cantidad de electricidad, son proporcionales a sus pesos equivalentes. Un Faraday es la cantidad de electricidad necesaria para depositar un equivalente gramo.

$$E_g = \frac{P_a}{z} \quad (5)$$

Donde:

E_a : Equivalente gramo depositado

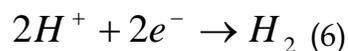
P_a : Peso atómico

Z : Número de valencia.

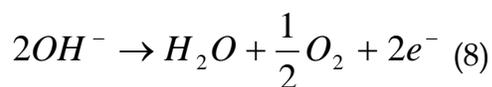
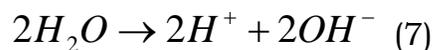
1.5.3 Eficiencia o rendimiento de la corriente. Se define como la porción de corriente que se usa en una reacción específica. En realidad existen variaciones en la corriente, ya que no sólo puede ocurrir la reacción de reducción del metal, sino también puede haber otras reacciones que dependen del medio en que se encuentren; fundamentalmente son las siguientes:

Medio ácido:

Sobre el cátodo:

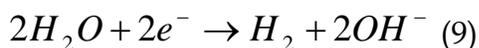


Sobre el Ánodo:

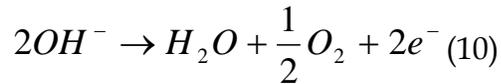


Medio Básico y Neutro:

Sobre el Cátodo:



Sobre el Ánodo:



En la práctica se presentan pérdidas ya que pueden ocurrir reacciones secundarias en el electrólito y en los electrodos algunas pérdidas mecánicas por los productos de la electrólisis. Otras pérdidas pueden presentarse por fugas de corriente, corto circuitos y pérdidas caloríficas.

La relación de corriente entre la cantidad real y la cantidad teórica es lo que se denomina rendimiento de la corriente y, esta dada por:

$$E_f = \frac{W_r}{W_t} * 100 \quad (11) \quad \text{ó} \quad E_f = \frac{W_r * F * Z}{I * t * P_m} \quad (12)$$

Donde:

E_f : Eficiencia o rendimiento de la corriente

W_r : Peso real de metal depositado en el cátodo (g)

W_t : Peso teórico de metal depositado (g)

F : Constante de Faraday

Z : Valencia o número de carga

I : Intensidad de corriente (A)

t : Tiempo de deposito (s)

P_m : Peso atómico del metal que se deposita (g).

1.5.4 Potenciales de los electrodos. En el proceso de electrólisis es necesario conocer no sólo los efectos de la corriente que atraviesa un baño, tales como la disolución del metal, sino también el potencial que se requiere para obligar

a la corriente a pasar a través del baño. Si bien es cierto la corriente que fluye por la celda está dada por la resistencia que ofrece el baño cuando se le aplica cierto potencial de acuerdo a ley de Ohm. En los procesos de electrólisis los potenciales de los ánodos y de los cátodos cambian, como resultado de la *polarización* y por ende afectan el paso de la corriente.

- **Potenciales sencillos.** Siempre que un metal se sumerge en una solución que contiene sales o iones de este, se establece una diferencia de potencial conocida como el potencial sencillo o el potencial de solución del metal en esa solución. Este potencial puede medirse con respecto a un potencial de referencia aceptado, mediante un potenciómetro. El potencial práctico de referencia es el electrodo de calomel que sirve para comparar directamente los potenciales de diferentes metales y expresarlos convenientemente en términos de potencial normal o estándar.

1.5.5 Sobrepotencial. Para que suceda la reacción es necesario aplicar un voltaje que exceda el potencial de electrodo reversible para la solución; éste es una función de la conductividad de la solución. Esta cantidad que excede el potencial reversible se conoce como sobrepotencial y está dado por:

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_r \quad (13)$$

Donde:

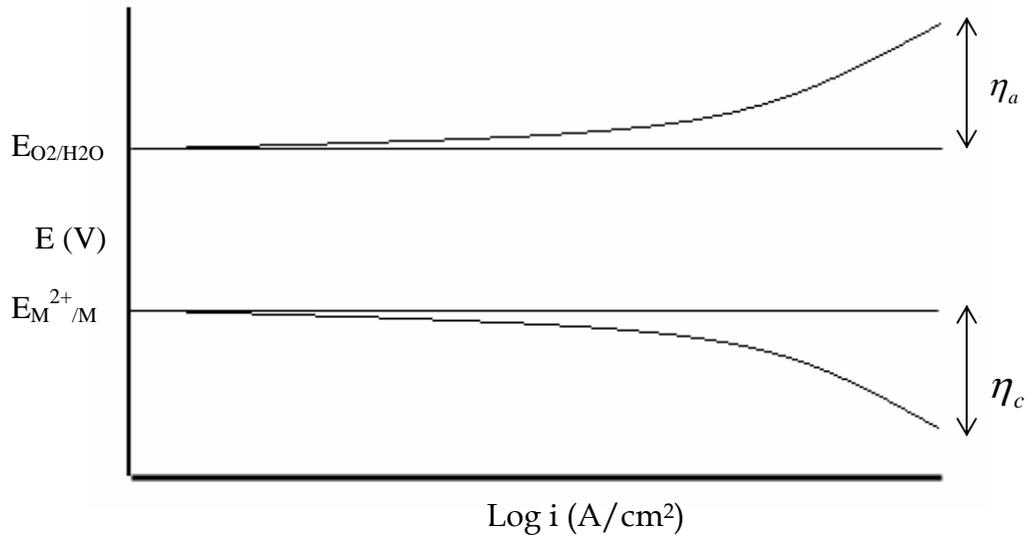
η : Sobrepotencial

E_{aplicado} : Potencial aplicado

E_r : Potencial reversible de electrodo.

Los requerimientos de potencial se representan en la siguiente Figura:

Figura 1. Representación de los requerimientos de potencial para celda simple.



1.5.6 Sobretensión de hidrógeno. Se ha demostrado que el potencial necesario para el desprendimiento de hidrógeno depende en una medida muy considerable del material de los electrodos. El excedente de la tensión aplicada sobre el potencial de equilibrio de los electrodos reversibles de hidrógeno, necesario para un determinado material catódico, se denomina *sobretensión*. Esta se encuentra a su vez relacionada con la calidad de la superficie del metal de que se trate, porque en las superficies ásperas se producen sobretensiones más pequeñas que en las pulimentadas. Además, la sobretensión aumenta a medida que lo hace la densidad de corriente.

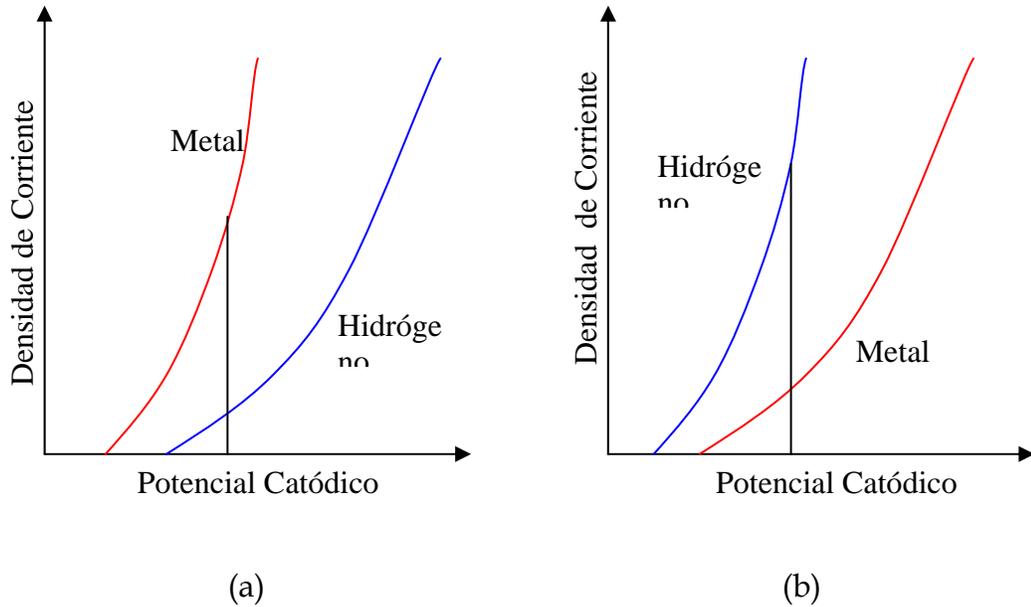
En la electrólisis de disoluciones acuosas de sales metálicas se presentan fundamentalmente los casos siguientes:

- El metal a depositar de la disolución respectiva es más positivo que el potencial de equilibrio de hidrógeno en la misma. Si la densidad de corriente empleada para depositar el metal y el potencial respectivo son tan pequeños que no alcanzan la densidad de corriente límite, y al mismo tiempo, para igual potencial, la densidad de corriente del desprendimiento de hidrógeno es tan pequeña que prácticamente no entra en consideración, entonces se deposita el metal solo; observar Figura 2a.
- El caso contrario se ve en la figura 2b, en los de metales con potencial muy negativo, por ejemplo, en los metales alcalinos. El potencial necesario para la deposición de estos metales es tan fuertemente negativo que la descarga de iones de hidrógeno, con potenciales considerablemente nobles, es más fácil que la deposición metálica.

El desprendimiento de hidrógeno simultáneo con un depósito metálico galvánico es perjudicial en todas las circunstancias y, por tanto, resulta imprescindible evitarlo, porque el metal no solo se deposita en forma esponjosa, porosa y en algunos casos pulverulentos, sino que su adherencia es mala.

La absorción de hidrógeno se reduce cuando se comienza la electrólisis con una densidad de corriente y tensión más elevada que las normales. De este modo se consigue un rápido recubrimiento de la superficie del metal base por el metal a depositar y se impide la absorción de hidrógeno en gran cantidad.

Figura 2. Sobrevoltaje del metal con respecto al Hidrógeno



Fuente: MACHU, Willi. Galvanotecnia Moderna. 2 ed. Madrid: Reverte, 1964.

1.5.7 Polarización. La polarización es el cambio de potencial de electrodo de media celda en el equilibrio hasta un valor de potencial e , debido a las reacciones de media celda (anódica y catódica), esta puede expresarse mediante la siguiente relación:

$$\eta = E - e \quad (14)$$

Si se hace circular una corriente eléctrica a través de un par de electrodos de un mismo metal y su solución metálica, inmediatamente se observará en los electrodos la variación de la concentración. Si después de algún tiempo se interrumpe brevemente el paso de corriente, una desviación rápida de la aguja del voltímetro nos dará a conocer la variación de concentración que se ha producido y el desarrollo un elemento galvánico de concentración. La corriente de los elementos galvánicos resultantes se dirige constantemente

contra la corriente exterior aplicada y se opone, por tanto, al proceso electrolítico producido por la tensión.

El voltaje total de la celda esta dado por:

$$V = E(O_2 / H_2O) + E(M^{Z+} / M) + \eta_a + \eta_c + IR \quad (15)$$

Donde:

η_a : Polarización anódica

η_c : Polarización catódica

IR : Caída de potencial a través de la solución debido a la resistencia o conductividad de la solución.

La polarización se puede presentar en los dos electrodos de la celda de electrodeposición, estas polarizaciones son:

Polarización catódica. Los electrones son suministrados a la superficie del electrodo. Estas cargas negativas llegando a la superficie del cátodo hacen que el potencial E se desplace hacia el valor negativo e , por lo cual la polarización catódica (η_c) es negativa por definición.

La polarización del cátodo representa una caída de voltaje que existe además de la caída IR causada por el paso de la corriente a través del baño. En general, esta polarización aumenta al aumentar la densidad de corriente por lo tanto, en cualquier pieza de forma irregular, la polarización es mayor en los puntos de la más alta densidad de corriente. Este hecho hace más difícil el que la corriente llegue a esos puntos que sí no hubiera polarización. La polarización alta de los puntos de la densidad de corriente elevada, hace la

distribución de corriente casi uniforme, pero esto no quiere decir que para la corriente sea más fácil pasar a los puntos lejanos, sino que es más difícil para ella pasar a los puntos más cercanos. Siempre que la polarización catódica aumente rápidamente con la densidad de corriente, la distribución de corriente resultante será más uniforme que la distribución primaria de corriente.

Distribución primaria de corriente: Sobre cualquier pieza con una forma dada, colocada en una cierta posición con respecto a los ánodos, a las paredes del tanque y a los cátodos, una diferencia de potencial aplicada producirá una cierta distribución de corriente a la cual se le aplica el término de distribución primaria de corriente. Esta distribución es independiente de la resistividad y de otras propiedades de la solución, pero se cambiará si tiene lugar cualquier polarización ya sea en el ánodo o en el cátodo. Esta distribución primaria de corriente está determinada por la forma y por la posición de los electrodos. Es posible obtener una distribución de corriente completamente uniforme en: los conductores lineales, cilíndricos y esféricos. En el conductor lineal las superficies equipotenciales son planas y paralelas y, la densidad de corriente es uniforme sobre cada electrodo y la resistencia y, por consiguiente, la caída de IR son uniformes a través de todo el sistema.

Polarización anódica. Los electrones se remueven del metal y esta deficiencia de carga negativa hace que el potencial se desplace hacia potenciales positivos, por tanto la polarización anódica (η_a) es positiva.

1.5.8 Clases de polarización.

- **Polarización por activación.** Esto ocurre cuando algunas etapas de las reacciones de media celda son controladas por la velocidad del flujo de carga (electrones), control de la reacción por activación por transferencia de carga.

La polarización por activación η_a esta relacionada con la velocidad de reacción representada por la densidad de corriente por la siguiente relación:

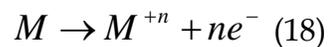
$$\eta_a = \beta_a \text{Log} \frac{i_a}{i_o} \quad (16)$$

$$\eta_c = \beta_c \text{Log} \frac{i_c}{i_o} \quad (17)$$

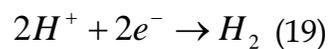
β_a, β_c , son conocidas como la constante de Tafel para la reacción de media celda.

- **Polarización por concentración.** Cuando ocurren las reacciones de reducción catódicas se presenta un empobrecimiento de las especies iónicas en la cercanía a la superficie del electrodo, lo cual genera un gradiente de concentración entre la superficie misma del electrodo y el seno de la solución. Este tipo de polarización se refiere al retardo de una reacción electroquímica como resultado de los cambios de concentración en la solución adyacente a la superficie metálica. Allí se presentan las siguientes reacciones:

La oxidación del metal



Evolución de Hidrógeno:



Si la reacción (18) sucede a una velocidad alta y la concentración de iones hidrógeno es relativamente baja, la región cercana a la superficie metálica llegará a estar escasa de iones hidrógeno porque son consumidos rápidamente por la reacción catódica. Bajo estas condiciones la reacción estará controlada por la velocidad de difusión de los iones hidrógeno a la superficie metálica.

El potencial de electrodo de media celda estará dado por la ecuación de Nernst:

$$E_{H^+/H_2} = E^o_{H^+/H_2} + \frac{2.3RT}{nF} \text{Log} \frac{(H^+)^2}{P_{H_2}} \quad (20)$$

Donde se puede observar que a medida que disminuye la concentración de iones H^+ en la cercanía de la superficie del electrodo, también decrece el potencial de electrodo de media celda, este cambio se conoce como polarización por concentración η_c y está dada por:

$$\eta_c = \frac{2.3RT}{nF} \text{Log} \left[1 - \frac{i_c}{i_L} \right] \quad (21)$$

Al realizar una grafica puede observarse que, η_c se mantiene en valores bajos hasta una densidad de corriente limite (i_L); i_c corresponde a la corriente catódica. La corriente límite es una medida de la velocidad máxima de reacción que no se puede exceder ya que está limitado por la difusión de la especie iónica en la solución. La densidad de corriente límite está dada por:

$$i_L = \frac{D_z n F C_B}{\delta} \quad (22)$$

Donde:

D_z : Difusividad de la especie reactante

C_B : Concentración de la especie iónica en el seno de la solución.

δ : Espesor del gradiente de concentración.

1.6 CINÉTICA

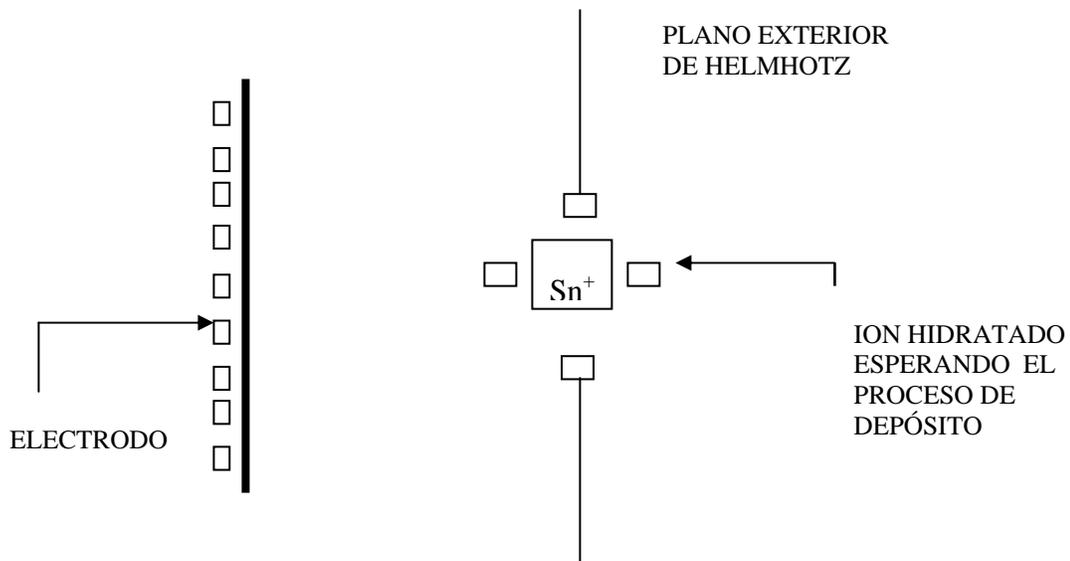
1.6.1 Teoría de cristalización de los metales. Las propiedades de los depósitos metálicos están determinadas fundamentalmente por el tamaño y arreglo de los cristales individuales, o en algunos casos por los agregados cristalinos aun mayores que constituyen los depósitos. A menudo ha sido puesto de manifiesto que el tipo de estructura cristalina producida bajo condiciones especificadas, dependen ampliamente de las proporciones relativas siguientes:

Proceso de deposición. Aquel que emprende un ion de la disolución cuando se desplaza y se incorpora a las redes cristalinas de los metales que constituyen el electrodo, para lo cual el ion cruza la interfase electrizada, es decir, la reacción de transferencia de carga.

En la Figura 3 se presenta la situación de un ion hidratado de estaño. En la dirección del cátodo a recubrir se encuentra la red tridimensional, formado por átomos de estaño, que permanecen unidos entre sí por acción del gas electrónico. Los átomos de la red cristalina requieren cada unos de dos electrones del gas electrónico. Por ello es posible decir que son neutros y pueden ser descritos como átomos metálicos que están deshidratados. Los

iones estaño en la disolución se encuentran cargados e hidratados. Por tanto antes de que un ion estaño de la disolución pase a formar parte de la red metálica deberá recibir 2 electrones y además perder su capa de agua de hidratación. La deposición de un ion está precedida por su electronización y deshidratación.

Figura 3. Transporte del ion estaño desde la solución hasta la red cristalina.



La electronización del ion metálico es básicamente la misma que la electronización de un protón, ya que el ion metálico se encuentra rodeado por varias moléculas de agua, aquí el electrón que se encuentra en el electrodo pasa por efecto túnel al ion, para que esto se lleve a cabo son necesarias constantes de deformaciones del complejo agua-ion metálico. Así la capa de moléculas de agua se separa lo suficiente y el ion metálico se aproxima lo necesario al electrodo para lograr el transporte del electrón por efecto túnel.

Donde la distorsión de la capa de hidratación es una condición previa para que se produzca el paso del electrón hasta el ion metálico presente en la disolución para lograr el proceso de deposición. Si después de su momentánea neutralización el ion neutralizado (átomo) se fija sobre la superficie del metal, cede de nuevo el electrón como contribución a la formación del gas electrónico libre; en este momento el ion ha adquirido el estado de miembro pleno de la red metálica; se ha convertido en un átomo metálico neutro, esto significa que el ion electronizado se ha liberado simultáneamente de todas las moléculas de agua.

Proceso de Cristalización o crecimiento del cristal. Es el proceso conjunto en el cual los iones depositados se enlazan para hacer crecer los cristales primitivos u originar un nuevo cristal. En general, las condiciones que favorecen la deposición, proporcionarán depósitos de grano fino que contendrán más cristales pequeños, en tanto que las condiciones que favorecen el crecimiento darán como resultado pocos cristales pero grandes. Como guía aproximada pero no infalible, se ha encontrado que cualquier factor que aumente la polarización catódica tenderá a disminuir el tamaño de los cristales cambiando el tipo de depósito, ya que existen tres tipos de depósitos:

Grupo I: a) Aislada: simétrica, acicular.

b) Contigua: columnar, fibrosa.

Grupo II: a) Cónica

b) Gemelar

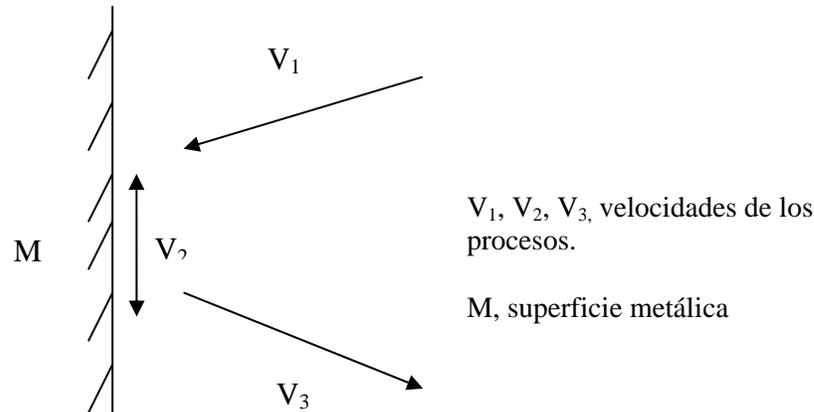
Grupo III: a) Rota

b) Arborescente

c) En polvo.

1.6.2 Cinética electroquímica. Cuando un sistema electroquímico es atravesado por una corriente eléctrica, se puede distinguir tres procesos cinéticos importantes en las vecindades del electrodo (Figura 4):

Figura 4. Sistema Electroquímico atravesado por una corriente eléctrica



- Transporte de materia activa desde el seno de la solución electrolítica a la interfase metal/solución.
- Reacción electrónica, de transferencia a través de la doble capa, desde los reactivos o desde la fase metálica.
- Transferencia de materia de los productos, hacia el seno de la solución o a la integración de la red metálica.

En los procesos de electrodos también pueden intervenir fenómenos como reacciones químicas en fase homogénea y heterogénea, la formación de películas insolubles, reacciones catalíticas, entre otras, que en determinado caso pueden ser importantes para la evolución cinética de la reacción.

Cualquiera de los tres procesos fundamentales puede ser el controlante de la cinética de los electrodos. De esta forma, lo será el de control por

transferencia de carga si $V_2 < (V_1 \text{ y } V_3)$ o por transferencia de materia si $V_2 > (V_1 \text{ y } V_3)$, donde V especifica la velocidad de cada etapa respectivamente.

Un cuarto proceso de control de velocidad de control de velocidad de reacción es el asociado a la caída ohmica interna de la celda electroquímica. Se representa por R y puede ser debido a la formación de capas pasivantes en uno de los electrodos o simplemente a una baja conducción del electrólito, produciéndose una importante caída de tensión entre el ánodo y el cátodo o entre el electrodo de trabajo y el de referencia, tal caída ohmica obedece la ley de Ohm, según la ecuación:

$$V = I * R \quad (23)$$

La anterior ecuación puede determinar la cinética del proceso, pues V es proporcional a I . La velocidad del proceso de depósito está controlada por la magnitud de la densidad de corriente (corriente por unidad de área) y por el tiempo de depósito. Esta velocidad también depende de las características del electrolito y de las condiciones hidrodinámicas durante el depósito. La velocidad es controlada por activación y transferencia de masa, lo cual se conoce como polarización por concentración.

Cuando el control de la reacción se presenta por activación ocurre una transferencia de carga y la velocidad de transferencia de electrones esta descrita por la ecuación de Butler-Volmer.

$$i = i_o (e^{(-\alpha nF / RT)} - e^{((1-\alpha)nF / RT)}) \quad (24)$$

Donde:

α : Coeficiente de transferencia.

A sobrepotenciales superiores a 50 mV aproximadamente, el segundo término debido a la reacción inversa puede ser despreciado.

Al incrementar el sobrepotencial, la concentración de las especies activas disminuye en los alrededores del cátodo como consecuencia de la descarga y reducción de los iones metálicos. Estos iones son reemplazados por iones metálicos que alcanzan la superficie desde el seno de la solución y la velocidad de reacción estará gobernada por el transporte de masa.

Cuando el control de la reacción esta ejercido por el transporte de masa de las especies electroactivas la superficie del cátodo alcanza la máxima velocidad de reacción en el proceso de electrodeposición. La velocidad puede estar expresada por la siguiente relación:

$$V = \frac{A \cdot D \cdot C}{\delta} \quad (25)$$

Donde:

A: Área de electrodo

D: Coeficiente de difusión de las especies electroactivas

C: Concentración en el interior de la solución

δ : Espesor de la película de difusión.

El fenómeno puede describirse de la siguiente manera:

Cuando un metal se deposita a partir de un electrolito, los iones metálicos deben estar cerca de la superficie del cátodo de manera que puedan aceptar los electrones provenientes de ésta e incorporarse a la superficie de éste.

Durante el depósito los iones metálicos son descargados en la interfase; éstos son reemplazados por iones que alcanzan la superficie desde el seno de la solución mediante flujo hidrodinámico, migración y difusión.

El flujo hidrodinámico se presenta por el movimiento desde el interior del electrolito por agitación o flujo forzado. La migración ocurre como resultado del campo eléctrico que actúa sobre los iones cargados. La influencia de la migración puede ser afectada por la cantidad de otras especies cargadas en el electrolito que no tiene parte en la reacción del electrodo, ya que cada carga es responsable de llevar una porción de corriente. Cuando hay un exceso de transporte de carga diferente a las especies electroactivas de interés, la acción de la migración se ve minimizada. La difusión se presenta como consecuencia del gradiente de concentración que ocurre al interior de la solución generado por el depósito de las especies de interés.

Los iones en el interior de la interfase tienden a difundir hacia la región de más baja concentración, cercana a la superficie mediante el gradiente de concentración, a esta región se le conoce como película de difusión.

El espesor de esta película dependerá de las condiciones hidrodinámicas que prevalezcan en el electrolito que junto con la migración y la difusión determinan el flujo del ion o especie de interés en una solución no agitada. La película de difusión puede alcanzar generalmente espesores de hasta $50\mu\text{m}$ y cuando las condiciones de flujo son elevadas su espesor no supera las $2\mu\text{m}$.

La siguiente ecuación representa una relación del flujo de los iones durante el depósito:

$$J_i = -Z_i U_i F C_i \nabla Y - D_i \nabla C_i + V C_i \quad (26)$$

Donde:

J_i : Flujo del ion o especie i (moles / cm²s)

Z_i : Valencia del ion o especie i o número de carga

U_i : Movilidad del ion o especie i (cm² mol / Joule * s)

F : Constante de Faraday (C / equivalente)

C_i : Concentración de i (moles / cm³)

∇Y : Gradiente de potencial

D_i : Coeficiente de difusión (cm² / s)

∇C_i : Gradiente de concentración de i , próximo al electrodo y en el electrodo.

V : Velocidad del fluido (cm / s)

En términos de la densidad de corriente la ecuación se puede escribir como:

$$i = F \sum R_i J_i \quad (27)$$

Cuando la densidad de corriente se eleva demasiado, la difusión puede llegar a ser insuficiente para reemplazar los iones metálicos y la concentración en la interfase puede caer a cero, este punto representa la densidad de corriente límite. La densidad de corriente límite determina la máxima velocidad de deposición para unas condiciones particulares.

2. VARIABLES DEL PROCESO [1],[2],[10]

2.1 DENSIDAD DE CORRIENTE

Lo más adecuado es lograr usar las más altas densidades de corriente para lograr así, una alta tasa de producción de una unidad dada. Cuando la densidad de corriente excede del valor límite para un baño dado y para una temperatura definida hay una marcada tendencia en la producción de depósitos rugosos y arborescentes. Un incremento posterior en la densidad de corriente proporcionaría inclusive depósitos esponjosos o quemados los cuales contienen hidróxidos o sales básicas ocluidas. Este fenómeno se presenta especialmente en bordes y esquinas en cuyos lugares, domina la mayor densidad de corriente.

2.2 AGITACIÓN

La agitación mejora en el transporte iónico. Las corrientes de convección disminuyen el espesor de la capa de difusión y aumentan la velocidad límite de difusión. Favorece la eliminación de burbujas de gas, evitando el fenómeno de fragilización por hidrógeno. Además, permite trabajar a mayores densidades de corriente para una misma diferencia de potencial aplicada. El movimiento del baño se logra de diversas maneras: por agitación de la solución mediante un agitador, una bomba o un chorro de aire, o por ondas ultrasónicas.

Es necesario advertir que la agitación rápida puede provocar el desprendimiento de partículas del ánodo y el movimiento de los lodos del fondo de la celda ocasionará depósitos porosos y rugosos. Con la agitación se igualan las diferencias de concentración del baño y también se mantienen en la inmediación del cátodo la mayor concentración posible de iones metálicos.

El inconveniente que se presenta con la agitación son los remolinos que se levantan del baño o la translación del lodo del ánodo al cátodo, así como la disminución de la polarización y con ella el poder difusor del baño.

2.3 TEMPERATURA

El interés principal de una elevación de la temperatura es poder alcanzar una cinética más rápida de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la celda, aumentando la velocidad del depósito. El incremento en la temperatura ocasiona un aumento del tamaño de los cristales que corresponde a una disminución de la polarización por concentración. La densidad de corriente elevada contrarresta el efecto de la temperatura alta.

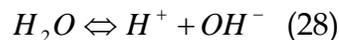
La influencia de la temperatura está ocasionada por una solubilidad mayor de la sal metálica, lo que a su vez proporciona una conductividad más alta de la solución. Una alta temperatura incrementa la movilidad de los iones metálicos y disminuye la viscosidad de la solución, así que la película catódica se reaprovisiona más rápidamente, lo cual reduce la tendencia a formación de estructuras arborescentes e incrementa también la densidad de corriente obtenida a partir de un voltaje dado. Otra ventaja de las

temperaturas elevadas es la de que hay generalmente menos absorción de hidrogeno por los depósitos y menos tensión y tendencia de producir fisuras.

Los baños ácidos de estaño generalmente no se calientan, las mejores temperaturas se encuentran entre 21 y 27 °C. Se debe evitar que la temperatura exceda de los 42 °C ya que ha temperaturas elevadas se favorece la tendencia de la solución de transformar la sal estannosa en estánnica, con la consiguiente precipitación de sulfato estánnico básico.

2.4 EFECTO DEL pH

Todas las soluciones acuosas contienen algo de iones hidrógeno. El agua perfectamente pura se disocia ligeramente formando los iones respectivos:



Si se añade un ácido, la concentración de los iones hidrógeno aumenta; en tanto que si se añaden una base, la que se aumenta es la concentración de iones oxhídrido. Puesto que los iones hidrógeno están cargados positivamente, en la electrólisis emigrarán hacia el cátodo en donde se descargarán formando gas hidrógeno. La eficiencia catódica depende principalmente de que las proporciones de la corriente se utilicen respectivamente depositando metal e hidrógeno. Una eficiencia catódica del 100 %, para depósitos metálicos, significa que no se descarga hidrógeno, en tanto que una eficiencia cero quiere decir que solamente se descarga hidrógeno. Un pH bajo en el baño permite utilizar corrientes de densidad más elevada para producir un depósito firme a una eficiencia relativamente alta. En general los baños presentan pH inferiores al logrado por la película

catódica, esto conducirá a disminuir la eficiencia catódica y a una tendencia más baja para que materiales básicos se incluyan en el depósito, lo cual tendrá una tendencia para hacerse más blando.

Cuanto más bajo sea el pH de un baño, mayor es la concentración de iones hidrógeno en la capa límite del cátodo. En disoluciones fuertemente ácidas la tendencia a formar combinaciones básicas oxidantes en la película catódica disminuye notablemente, por lo que los depósitos obtenidos son puros y presentan pocas inclusiones de óxidos que los endurezcan.

2.5 EFECTOS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL BAÑO.

2.5.1 Concentración del compuesto metálico. Como los metales pueden depositarse solo a partir de soluciones que tienen disueltos compuestos de esos metales, lo más aconsejable es lograr concentraciones lo más altas posibles de cada sal dada, es decir, trabajar con soluciones saturadas. Entre las ventajas del uso de estas soluciones saturadas se tienen una mayor conductividad, alta densidad de corriente y una eficiencia catódica más elevada.

Las desventajas son el costo elevado en la preparación del baño, una tendencia de cristalización sobre las paredes del tanque y de los electrodos debido a la evaporación o a descensos de la temperatura, por último un descenso en la eficiencia anódica. Un incremento en la concentración del metal bajo condiciones dadas, disminuye la polarización catódica e incrementa el tamaño de los cristales. Tal como con un incremento de temperatura, la densidad de corriente elevada que puede utilizarse con

soluciones más concentradas, puede efectivamente contrarrestar el efecto de la concentración sobre el tamaño de los cristales.

2.5.2 Concentración del ion metálico. La concentración del ión metálico es más importante que la de los compuestos metálicos de los que se deriva, debido a que el depósito de los metales es el resultado de la descarga de iones metálicos. Un descenso en la concentración de los iones metálicos aumenta la polarización catódica, disminuye el tamaño de los cristales y mejora la potencia de depósito. Si se obtienen las concentraciones bajas de iones metálicos simplemente por dilución de una sal metálica, el suministro de metal al cátodo se agotará muy rápidamente y la densidad límite de corriente será tan baja, que no será práctica. Esta dificultad es superada utilizando soluciones que tengan una alta concentración de compuestos metálicos pero una baja concentración de iones metálicos. El compuesto metálico sirve así como un recipiente que les reaprovisiona iones a medida que se van descargando. Para reducir la concentración de iones metálicos existen dos maneras principales:

- Agregar un compuesto que tenga un ion común. Por este procedimiento es posible reducir la concentración efectiva del ion metálico en un 10% de la presente en la concentración de la sal metálica sola. En tanto que los efectos sobre la polarización y el tamaño de los cristales son apreciables, son menores que los que se pueden obtener por la formación de compuestos complejos.
- Formar compuestos complejos, entre los más importantes usados en galvanoplastia, son los cianuros dobles de sodio o de potasio con metales tales como el cobre, la plata, el oro, el cinc o el cadmio.

2.5.3 Naturaleza de los aniones y de los cationes. En la mayor parte de las soluciones galvánicas, el metal se introduce como una sal, o sea, un compuesto derivado de un metal y de un ácido. Unas pocas excepciones las tenemos como en el caso del ácido crómico, CrO_3 o H_2CrO_4 que constituye la fuente de metal en el cromato. Las sales de otros metales además de la s que proporcionan el depósito, se añaden frecuentemente, introduciendo así otros cationes. Es posible que estos cationes emigren hacia la película catódica en grados diferentes y que influyeran el comportamiento de cualquier material coloidal ahí presente.

Las sales solubles de los ácidos fuertes como el sulfúrico, el clorhídrico y el nítrico, tienen comportamientos muy semejantes. Los nitratos se usan menos en virtud de que el ion NO_3^- puede reducirse en el cátodo formando amoníaco NH_3 y cambiando así el pH del baño.

Si la concentración del ion metálico fuera la única consideración que tuviéramos que hacer, era de esperarse que obtuviéramos resultados muy similares con cloruros y con los sulfatos de un metal dado como el hierro, el níquel o el estaño. Sin embargo, en realidad encontramos que existen marcadas diferencias en el comportamiento de los baños al cloruro o al sulfato. Es necesario concluir que los aniones en un baño, pueden afectar su operación afectando la forma de los coloides en la película catódica.

2.6 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN FÍSICA DEL BAÑO.

2.6.1 Resistividad eléctrica. Para que un metal se pueda depositar de una solución mediante el paso de corriente eléctrica, es necesario que la solución

conduzca la electricidad. Suponiendo que otras condiciones permanecen constantes, el voltaje del baño que se necesita, debe ser inversamente proporcional a la conductividad de la solución, o bien directamente proporcional a su resistividad. La solución mejor conductora es la que debe usarse.

Hay ciertos límites prácticos en la conductividad de muchos baños. Aumentando la concentración de la sal metálica se ocasiona, generalmente, el que la conductividad se aproxime a un máximo, o sea que no hay un incremento proporcional importante en la conductividad. Así pues, no existe una gran ventaja desde el punto de vista de la conductividad en aumentar considerablemente la concentración salina.

Entre las sales comunes de los metales pesados, los cloruros son mejores que conductores que los sulfatos. En virtud de que las soluciones de la mayor parte de las sales de metales pesados, no son buenos conductores, es conveniente añadir mejores sustancias conductoras al baño. Cuando se utilizan soluciones muy ácidas, es aconsejable añadir un ácido fuerte como, por ejemplo, el ácido sulfúrico.

Sin embargo, las mismas condiciones que provocan un incremento en la conductividad, cambian generalmente, otras propiedades. Por ejemplo, la adición de un ácido fuerte disminuye el pH y puede disminuir por ende la concentración de iones metálicos. Un incremento en la conductividad del baño no aumenta forzosamente la potencia de depósito a menos de que haya también una polarización catódica amplia.

2.6.2 Resistividad de la solución. Una solución de casi cualquier sal, muestra una alta viscosidad, o sea, que menos fácilmente que el agua pura, y la viscosidad de la mayor parte de las soluciones, aumenta proporcionalmente a la concentración. El efecto más evidente que se deduce de una viscosidad elevada, es la de que aumenta la expulsión de la solución en virtud de que para un periodo de escurrimiento dado, la solución no fluye completamente. Esto puede representar una pérdida económica considerable.

Otro efecto más profundo de la viscosidad es acerca de la composición y del comportamiento de la película catódica. La tasa con la cual ésta sube sobre el cátodo, se ve retardada al incrementar la viscosidad, y por ende la película catódica se hace más agotada y la polarización aumenta. La viscosidad también ejerce influencia sobre la tasa de difusión de las sales o iones de la película catódica, pero no afecta generalmente la tasa de migración. Con la amplitud con que puede desearse un incremento de polarización, sea para mejorar la potencia de depósito o para producir cristales más finos, un incremento de la viscosidad puede ser siempre de desear. Sin embargo, es difícil predecir los efectos exactos que un cambio de viscosidad puede producir mediante la adición de sales de un compuesto orgánico o mediante un cambio de temperatura, puesto que cada uno de estos cambios puede predecir efectos aditivos o compensados.

2.6.3 Tensión superficial. Sobre todas las superficies principalmente la de los líquidos, existen ciertas fuerzas de atracción que se traducen en una tensión en la superficie. La magnitud de estas fuerzas se conoce como tensión superficial para un líquido dado influenciado por el comportamiento de este cuando se encuentra en contacto con gases, líquidos o sólidos.

3. PREPARACIÓN DE SUPERFICIE [7],[10]

La preparación de la superficie, la limpieza, y la creación de condiciones químicas apropiadas en la pieza a ser tratada, son esenciales para asegurar que el recubrimiento se comporte adecuadamente una vez la pieza se encuentre en uso. Si una superficie no se encuentra limpia, es muy probable que los recubrimientos no se adhieran adecuadamente a la superficie ni eviten la formación de corrosión en ella.

Las técnicas de preparación de superficies pueden incluir desde una simple limpieza abrasiva con baños ácidos, hasta complejos procesos químicos de limpieza múltiple lo cual dependerá del tipo de recubrimiento a realizar. La preparación de superficies constará de tres partes:

3.1 TRATAMIENTO MECÁNICO

En esta etapa se eliminarán las asperezas o defectos de las superficies y otras imperfecciones físicas que puedan influir en el buen recubrimiento de la pieza. Para ello la pieza se somete al proceso de pulido por medio de equipos como vibradoras, sistemas de bandas abrasivas, etc., las cuales pulen la superficie de la pieza. Algunos tipos de pulido son:

- Pulido mecánico
- Pulido electrolítico
- Pulido químico
- Pulido en bombo
- Rectificación mecánica

3.2 DESENGRASE

Esta operación se realiza para quitar restos de grasa, aceites o suciedades que existen en las piezas, como producto de las operaciones de corte y se efectúa electrolíticamente o por inmersión de las piezas en soluciones alcalinas o disolventes orgánicos. Estas operaciones se llevan a cabo a temperaturas superiores a 60°C. Otro método consiste en la aspersion de soluciones alcalinas calientes en las piezas. Las características del desengrasante, así como su forma de aplicación, depende del metal base de la pieza. En la tabla 1 se muestran algunos ejemplos de soluciones desengrasantes electrolíticas alcalinas.

Tabla 1. Soluciones desengrasantes.

METAL BASE COMPOSICIÓN(G/L)	ALEACIONES FERROSAS Y DE COBRE	ZINC Y SUS ALEACIONES	ALUMINIO Y SUS ALEACIONES
Cianuro de sodio	40	40	
Hidróxido de sodio	40	20	
Fosfato trisódico	40		
Carbonato de sodio		40	50
Fosfato de sodio			20
Agente humectante	0.75	0.75	0.75
Voltaje (V)	6	6	6
Temperatura (°C)	50	50	50
Densidad de corriente (A/dm ²)	12	12	10

Fuente: GRAHAM, Keneth. Manual de Electroquímica. México, 1962.

En general, el desengrase incluye dos operaciones básicas:

Macrodesengrase: que tienen por fin eliminar de las superficies metálicas la parte esencial de las grasas, sin llegar a su eliminación absolutamente total. Utiliza principalmente solventes orgánicos o gasolina.

Microlimpieza: Para remover grasas que aún se encuentran en el metal. Se puede realizar por vía electrolítica con una acción mecánica de remoción física y por vía química saponificando la grasa para convertirla en jabón.

3.3 ENJUAGUE

Entre cada una de las etapas se hace necesario realizar un enjuague con agua limpia, bien sea por aspersion o por inmersión, para remover las trazas de soluciones que queden adheridas a la pieza, evitando así contaminar los baños de las etapas posteriores

3.4 DECAPADO

Se realiza para eliminar los óxidos que puedan existir en la superficie y que impiden la buena adherencia de la película metálica; además se pretende remover a nivel casi molecular hasta una película delgada de metal reducido, con el fin de dejar activa la superficie lográndose una mejor adherencia de la película metálica. El decapado se hace por inmersión en ácidos inorgánicos, principalmente el sulfúrico, nítrico o clorhídrico, generalmente inhibidos para evitar que ataquen el metal base. La concentración varía entre 5 y 20%. La remoción de los óxidos origina lodos que se acumulan en los tanques de

decapado. La composición de las soluciones de decapado químico se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición de las soluciones de decapado químico (mg/l).

METAL BASE	ÁCIDOS					ADITIVOS
	Clorhídrico	Sulfúrico	Nítrico	Crómico	Fluorhídrico	
Hierro y aceros no aleados	150-600	50-100				Glicerina
Aceros inoxidable			40-70		10-50	
Cobre y sus aleaciones	3	250	360			
Aluminio y sus aleaciones		75-100		50		Ácido fosfórico
Zinc y sus aleaciones				250		Sulfuro sódico

Fuente: GRAHAM, Keneth. Manual de Electroquímica. México, 1962.

Al ir aumentando la concentración de impurezas en el baño, la eficacia del decapado decrece. Para mantener la concentración del baño dentro de los límites adecuados para su uso, éste tiene que ser realimentado mediante reposición de ácido nuevo en cantidades variables en función del nivel de contaminación. Después del decapado las piezas se enjuagan en un tanque con agua para evitar el arrastre de ácido a las siguientes etapas del proceso.

4. METODOLOGÍA EMPLEADA PARA EL DESARROLLO DEL PROYECTO

4.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS.

4.1.1 Equipos y materiales de laboratorio.

- Galvanostato
- Balanza analítica Aisworth, (cinco cifras significativas)
- Balanza digital Mettler PM 460
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Pekín-Elmer, modelo 2380
- Microscopio electrónico de barrido LEO 1450 VP
- Electrodo de referencia (Ag/ AgCl)
- Multímetro digital Hu-Chang HC-3500T
- Amperímetro de corriente continua Simpson
- Phmetro original Orión 601 A
- Plancha eléctrica de calentamiento LINDBERD
- Agitador magnético Thomas
- Termómetro
- Dinamómetro Universal TARNOGROKY
- Ánodos de Estaño puro
- Ánodos de Grafito
- Cátodos de cobre 99.9% en pureza
- Conexiones eléctricas (cables, caimanes, etc.)
- Vidriería de laboratorio
- Cronómetro
- Equipo de protección personal (guantes, mascara, etc.).

4.1.2 Reactivos

- Reactivos de limpieza
- Reactivos para electrodeposición
- Reactivos de ensayo de porosidad
- Reactivos para prueba de absorción atómica
- Reactivos para prueba de microscopia electrónica

4.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

4.2.1 Componentes del sistema. El proceso de electrodeposición es el más utilizado para formar recubrimientos metálicos sobre productos semielaborados (o partes de ellos), y para ello requiere de (Fig. 5):

- Una cuba o reactor electrolítico. En este estudio se utilizaron varias celdas: celda Hull, celda convencional y celda cilíndrica.
- Electrodo. Generalmente son barras o placas, metálicas que sirven de polos a una fuente a corriente continua en ellos se llevan la reducción en el cátodo (-) y la oxidación en el ánodo (+). Existen 2 tipos de electrodos según su actividad en la electrolisis: los inertes que no reaccionan químicamente, es decir no cambian durante el proceso, en esta investigación se usó el grafito; y los activos aquellos que reaccionan químicamente conforme avance el proceso como lo es el estaño que se utilizó para el desarrollo de este trabajo.
- La pila o batería. Funciona como una fuente de electrones que los impulsa de un electrodo hacia el otro, generando la fuerza necesaria para que las

cargas eléctricas se desplacen produciendo una serie de reacciones electroquímicas localizadas en la interfase metal-electrolito, es decir, se producen transformaciones químicas a expensas de la energía eléctrica.

- **Electrolito.** Disoluciones que contienen iones positivos y negativos procedentes de la sustancia disuelta constituidos por sales fundidas o disoluciones de ácidos, bases y sales.

Figura 5. Proceso de electrodeposición de estaño en platinas de cobre



4.2.2 Preparación de los electrodos.

- **Cátodos.** La empresa Cobres de Colombia Ltda., envió para su investigación, 10 platinas de cobre de 99% de pureza en forma rectangular de diferentes dimensiones; este cobre es producido por vía electrolítica, vease Fotografía 1.

Para su estudio las platinas se dividen en dos grupos, las del primer grupo se uso en los ensayos preliminares (Tabla 3) y las platinas restantes se trataron en los ensayos finales (Tabla 4).

A su vez cada referencia se fragmentó en dos partes, tanto para los ensayos preliminares como para los finales, con el objetivo de investigar la influencia de la relación de áreas ánodo-cátodo. Por esta razón de ahora en adelante designaremos a la referencias de cátodos de cobre que tienen la mitad del área del ánodo como **(a)** y las demás referencias que tienen la misma área del ánodo **(b)**, como se ilustra en la Figura 6.

Figura 6. Forma y diseño de los cátodos.

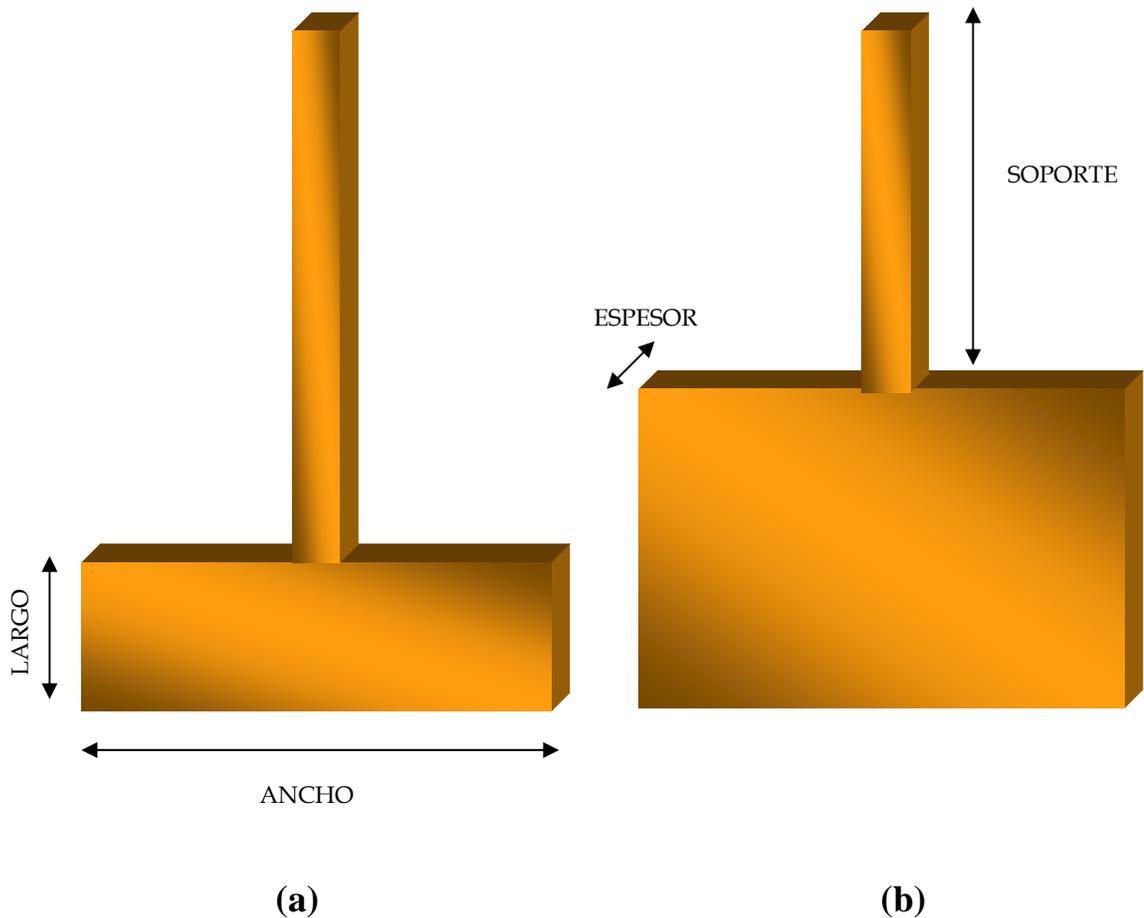


Tabla 3. Dimensiones de las platinas para los ensayos preliminares.

DENOMINACIÓN DE LA PLATINA	ANCHO(cm.)	LARGO(cm.)	ESPESOR(cm.)	ÁREA(cm ²)
1a	1.1	2.48	0.2	6.88
1b	1.1	5.4	0.2	14.48
2a	1.8	2.4	0.3	11.16
2b	1.8	4.8	0.3	21.24
3a	2.5	2.5	0.6	18.5
3b	2.5	4.9	0.6	33.38
4a	3.7	2.3	0.6	24.22
4b	3.7	4.9	0.6	46.58
5a	5.5	2.5	0.6	37.1
5b	5.5	4.9	0.6	66.38

Tabla 4. Dimensiones de las platinas para los ensayos finales.

DENOMINACIÓN DE LA PLATINA	ANCHO(cm.)	LARGO(cm.)	ESPESOR(cm.)	ÁREA(cm ²)
6	1.84	2.45	0.2	10.81
7	2.52	2.6	0.52	18.43
8	3.18	2.5	0.64	23.17
9	6.5	2.51	0.63	43.97
10	7.61	2.52	1.27	64

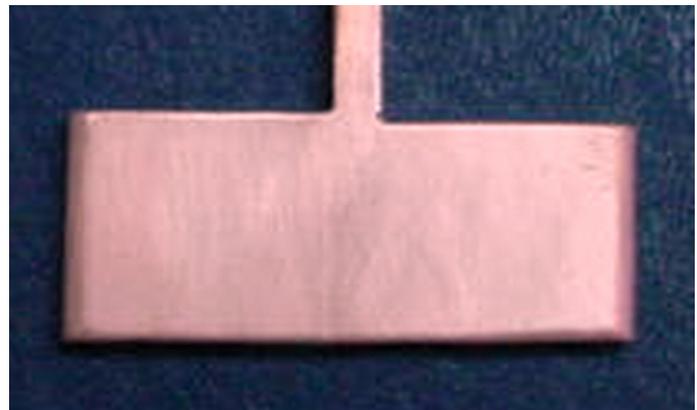
La limpieza de los cátodos se realizó de la siguiente manera:

- Macrodesengrase con jabón para retirar grasas y aceites adheridos a la superficie
- Enjuague con agua para remover el jabón
- Decapado con ácido nítrico al 10% para eliminar películas de óxidos o de sales.
- Enjuague con agua para retirar restos de ácido que queden adheridos.
- Pulido de la superficie mediante lija 80
- Enjuague con agua para retirar excesos.

Después de que se les realizó la limpieza a los electrodos de cobre se pesaron en una balanza analítica, para poder determinar al final del proceso de deposición la ganancia en peso de los cátodos.

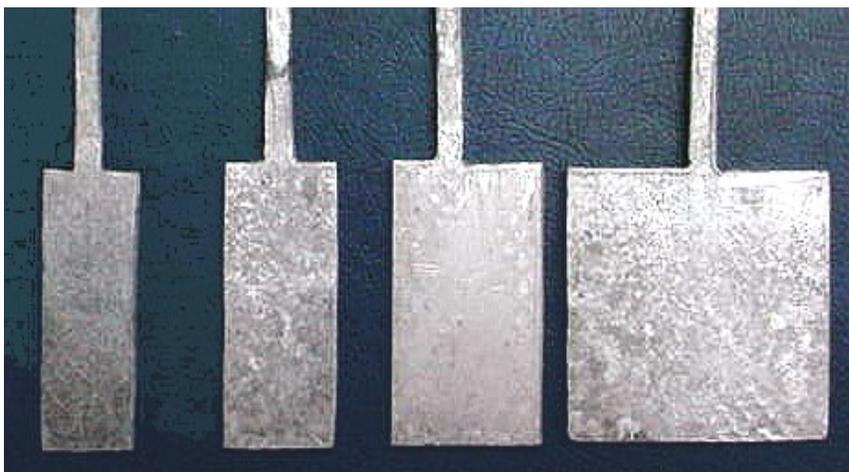
En los tratamientos superficiales especialmente en la Galvanoplastia para conseguir recubrimientos metálicos, la limpieza a fondo de las piezas es el requisito esencial para la obtención de una buena adherencia, larga duración, uniformidad y apariencia sin manchas.

Fotografía 1. Platinas de cobre sin recubrir.



Ánodos. Estos electrodos son de estaño fundido y laminado, suministrados por la empresa Cobres de Colombia Ltda. Al igual que los cátodos se les realizó un proceso de limpieza con un cepillo para eliminar impurezas y productos insolubles que se adhieren a la superficie en el proceso de electrodeposición, vease Fotografía 2.

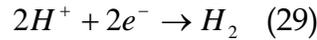
Fotografía 2. Ánodos de estaño puro.



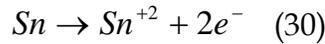
En la celda tanto el ánodo como el cátodo se conectan a la fuente mediante el uso de caimanes y tramos de cable eléctrico, luego se les aplica un voltaje que exceda el potencial de electrodo reversible del estaño en la solución de sulfato de estaño, quedando en el electrolito iones de estaño con doble carga positiva y la superficie del electrodo de estaño adquiere una carga negativa. Inmediatamente los electrones procedentes del estaño se trasladan por emigración a través de un conductor de corriente, al electrodo de cobre que se encuentra sumergido en la disolución, depositándose sobre la barra de cobre cargándola positivamente.

4.2.3 Reacciones del proceso de estañado. Las reacciones que se dieron en el proceso fueron:

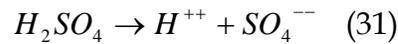
En el cátodo: Evolución de hidrógeno.



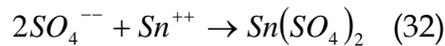
En el ánodo: Disolución del estaño.



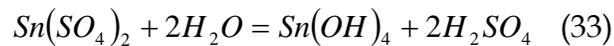
Otra reacción que se presenta es la disociación del ácido sulfúrico:



Luego los iones de sulfato se unen con los iones de estaño para formar sulfato estánnico:



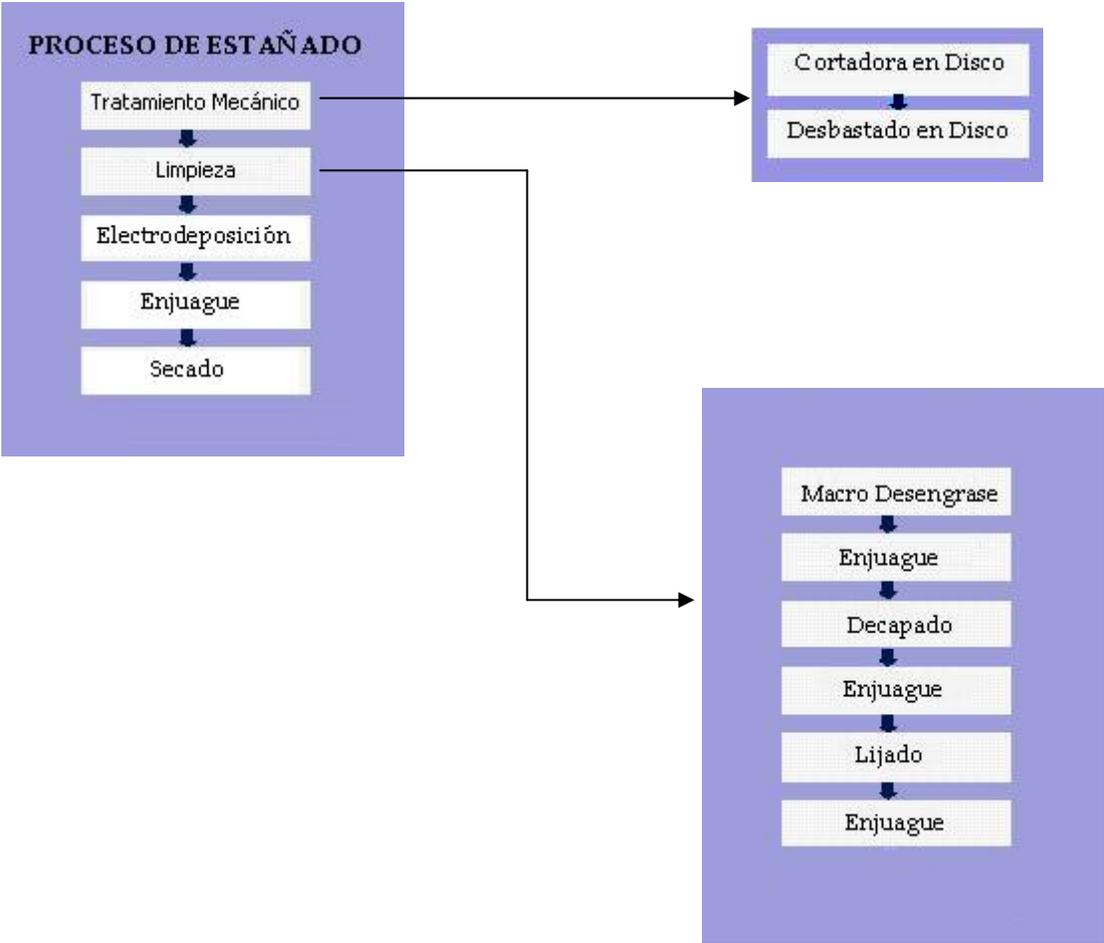
Además, puede suceder si las condiciones de pH lo permiten, que el sulfato estánnico con el agua forme hidróxido estánnico insoluble.



Para evitar que la anterior reacción suceda es necesario que el baño de estaño sea fuertemente ácido para evitar la precipitación del hidróxido estánnico o el ácido metatestánnico correspondiente (H_2SnO_3)

A continuación se aprecia en la Figura 7, el esquema que se realizó para la deposición de estaño por vía electrolítica sobre las platinas de cobre.

Figura 7. Proceso de estañado de platinas de cobre



5. FASE EXPERIMENTAL

5.1 ENSAYOS PRELIMINARES.

Mediante la celda Hull y una celda convencional se realizaron los ensayos preliminares con el fin de establecer el mejor diseño y funcionamiento de la celda, y determinar los rangos de trabajo mínimos y máximos de las variables independientes (pH, temperatura y tiempo) que más influyen en el proceso.

El mejor diseño y funcionamiento de la celda se estableció mediante el desarrollo de las siguientes actividades:

1. Selección de la densidad de corriente
2. Selección del electrolito adecuado
3. Selección de los electrodos adecuados
4. Selección del área efectiva de los electrodos
5. Determinación de la distancia adecuada entre electrodos.
6. Determinación del intervalo de tiempo
7. Determinación del intervalo de temperatura.

5.1.1 Caracterización en la celda Hull

Fotografía 3. Celda Hull con sistema de calentamiento que incluye agitación.

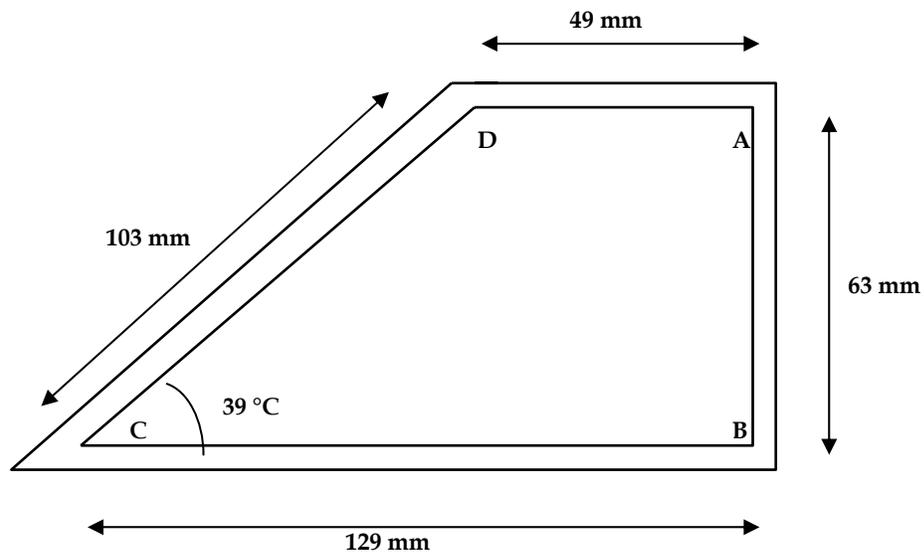


La caracterización del electrolito se hizo en la celda Hull (Fotografía 3), esencial para electrolitos que buscan en primera instancia determinar los rangos de densidad de corriente en el cual el depósito posee una buena apariencia. En esta celda se produce un depósito electrolítico con una densidad de corriente que varía en una forma continua de un extremo a otro del cátodo. En resumen, con un solo ensayo se llega a sustituir toda una serie de experimentos a diferentes densidades de corriente.

Además, la celda Hull es especialmente útil para determinar el poder penetrante de un electrolito, el contenido de agentes de adición primario o secundario y para establecer el efecto por contaminación de impurezas metálicas u orgánicas sobre el depósito.

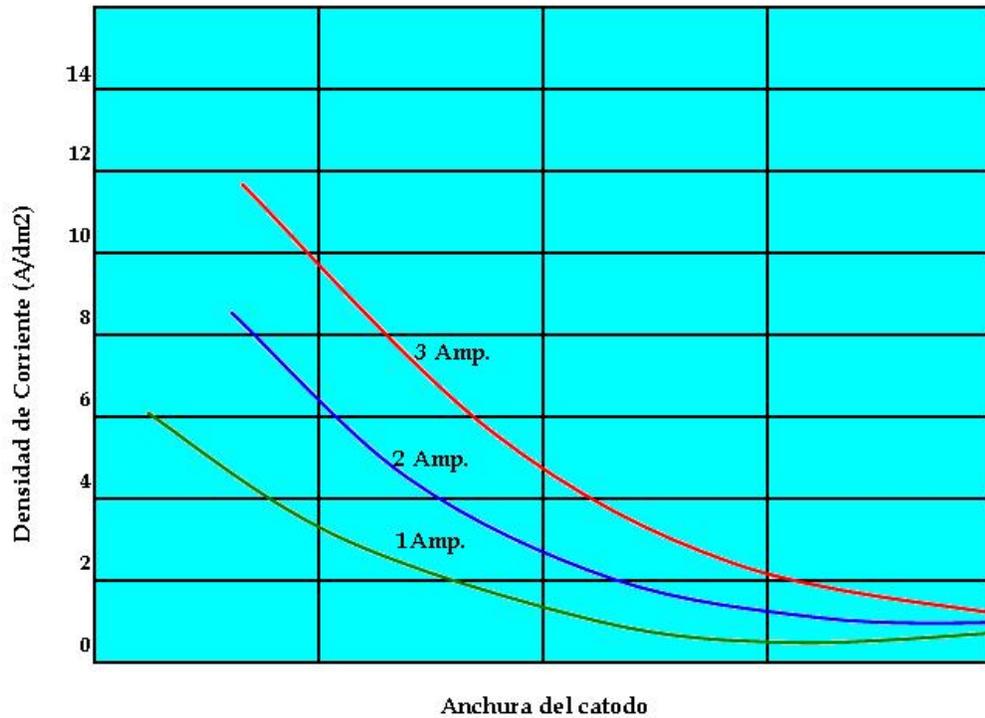
Celda Hull. La celda tiene la forma que se presenta en la Figura 8 en donde ABCD es la sección que tiene un volumen de 267 cm^3 . El ánodo y el cátodo se colocan sobre la cara AB y CD, donde el punto C es el que expuesto al mínimo de corriente. En la Fotografía 3 se aprecia la celda Hull con su sistema de calentamiento por medio de una plancha de calentamiento, al igual que la agitación y la conexión a la fuente.

Figura 8. Esquema general de la celda Hull.



Utilización: Para facilitar la visualización de las diferentes densidades de corriente en el cátodo, la Figura 9 presenta tres curvas características que varían según la corriente aplicada a la celda. En el eje de las abscisas, se indica la longitud del cátodo siendo el punto C de la Figura 8 el extremo derecho de la gráfica. Se pueden observar que la densidad de corriente aumenta a medida que se recorre la longitud del cátodo hasta el punto D.

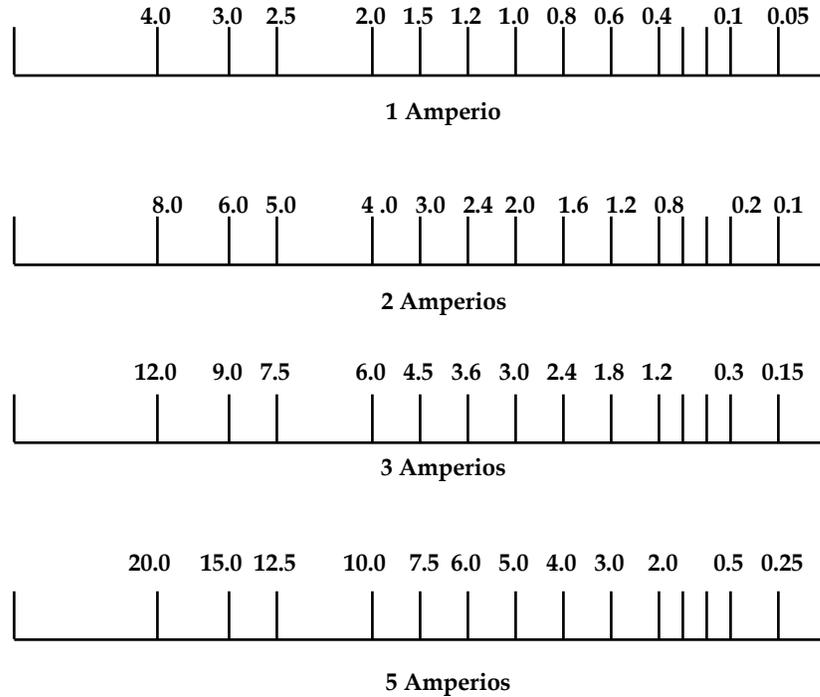
Figura 9. Variación de las densidades de corriente a lo largo del cátodo.



Fuente: GLAYMAN J. Galvanotecnia, Técnica y Procedimientos. Págs. 176,1980

Otra forma de explicar la Figura 9 es utilizando una escala que muestra la distribución de la densidad de corriente a lo largo del cátodo (Figura 10); allí se encuentran cuatro casos que corresponden a diferentes corrientes suministradas. Puede notarse, que al suministrar una corriente de un amperio a la celda, se cubre un intervalo de densidades que comprenden desde 0 hasta 4 A/dm². Si se duplica la corriente el intervalo se hace dos veces mayor.

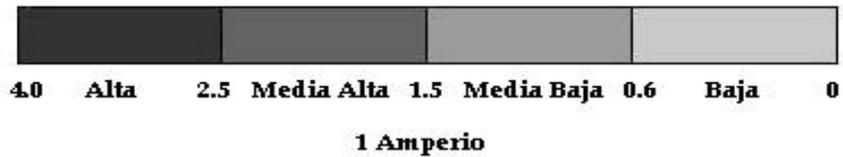
Figura 10. Distribución de la densidad de corriente sobre toda la longitud del cátodo.



Fuente: Glayman J. Galvanotecnia, Técnica y Procedimientos. Págs. 178,1980

La anterior escala ayuda a interpretar los resultados de apariencia a lo largo de la probeta teniendo en cuenta lo anterior, cada probeta fue dividida en cuatro zonas delimitadas, como se muestra en la Figura 11.

Figura 11. Delimitación de la platina en 4 zonas.





Fuente: Glayman J. Galvanotecnia, Técnica y Procedimientos. Págs. 179, 1980

Con las condiciones de operación preestablecidas, las probetas fueron sometidas al ensayo Hull cada vez que finalizaba un ensayo las probetas se inspeccionaban y dependiendo de su apariencia se analizaban los resultados.

Caracterización del electrolito. En la caracterización del electrolito los parámetros de estudio fueron el poder penetrante, la densidad de corriente y la distancia entre electrodos; además se evaluó la apariencia que presentó el recubrimiento a medida que se variaba el tiempo en cada electrodeposición. En estos términos, se desarrollo la ejecución de los experimentos tomando como base la siguiente formulación electrolítica [2].

- 54 g/l Sulfato de estaño
- 100g/l Ácido sulfúrico
- 1g/l Cresol
- 1g/l β - naftol
- 2g/l Gelatina

Para la caracterización del electrolito se llevaron a cabo 3 ensayos, variando la intensidad de la corriente a 1A, 2A y 3A. Los electrodos y las condiciones de operación fueron las siguientes:

Temperatura: 52°C

pH: 1.8

Ánodo: Gráfico

Cátodo: Cobre

Tiempo: 5 minutos.

Para el primer ensayo usando una corriente de 1 A durante 5 minutos se registró una disminución del voltaje (0.05V) a medida que transcurría el tiempo, lo que representa un aumento de la polarización catódica. Se observó una considerable evolución de hidrógeno debido a que el potencial del estaño está por debajo del potencial del hidrógeno.

La apariencia de la platina recubierta fue uniforme a excepción de los extremos, en el extremo cercano se obtuvo una apariencia rugosa y oscura, en el resto de la platina el aspecto fue semibrillante, uniforme y liso como se puede ver en la Fotografía 4. Pero al observar la zona posterior de la platina se encontró que la película no se depositó homogéneamente (Fotografía 5).

Lo anterior se debió a que la distribución de la corriente en las superficies equipotenciales del cátodo no son planas ni paralelas por la posición inclinada de éste, respecto al ánodo, lo que genera que la densidad de corriente disminuya a medida que el cátodo se aleja del ánodo.

Fotografía 4. Platina estañada a 1 amperio. (Zona frontal).



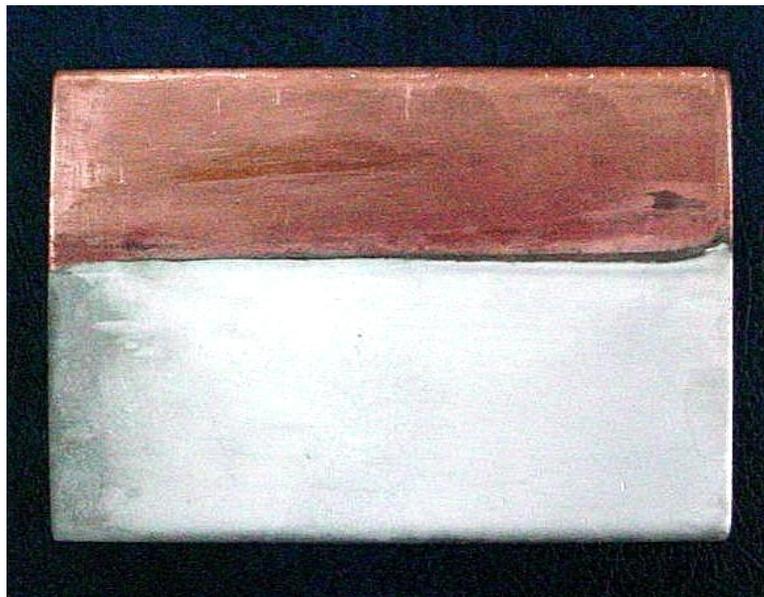
Fotografía 5. Platina estañada a 1 amperio. (Zona posterior).



En la segunda platina ensayada a una corriente de 2 amperios, durante un tiempo de 5 minutos, el comportamiento del voltaje fue similar al ensayo anterior, es decir registro una disminución de 0.25V después del tiempo señalado.

El electrolito se desempeño de forma irregular, el aspecto de la pieza en el extremo cercano fue rugoso, quemado y pulverulento (Fotografía 6). En la zona central fue semibrillante y liso; el extremo lejano mostró un comportamiento análogo a la zona central y en el segmento posterior el recubrimiento fue poco uniforme y presentó zonas sin recubrir como se puede apreciar en la Fotografía 7.

Fotografía 6. Platina estañada a 2 amperios. (Zona frontal)



Fotografía 7. Platina estañada a 2 amperios. (Zona posterior)



El tercer ensayo se realizó empleando una densidad de corriente de 3A. La Fotografía 8 muestra, un aumento significativo de los polvos de estaño y de la evolución de gases en electrolito con respecto al ensayo 2. La probeta al final del procedimiento se halló en muy mal estado físico; es decir quemada, pulverulenta y rugosa.

Sin embargo, en la Fotografía 9 se observa que la parte posterior de la probeta presentó un sustrato homogéneo y completo, comportamiento contrario al observado en las probetas ensayadas 1 y 2, las cuales no revelaron un sustrato homogéneo en su parte posterior. Pero mientras en las platinas 1 y 2 el aspecto alcanzado por el proceso electrolítico fue semi-brillante, en la 3 por la cantidad excesiva de corriente aplicada se originó un lustre de tono mate y manchado.

Fotografía 8. Platina estañada a 3 amperios. (Zona frontal)



Fotografía 9. Platina estañada a 3 amperios. (Zona posterior)



Luego de realizados estos ensayos se optó por trabajar con un rango de densidad corriente entre 0 - 4 A/dm² porque el deposito presentó las mejores características al trabajar en la celda Hull para una corriente de 1 Amperio.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se realizó un cuarto ensayo para tratar de corregir la apariencia del sustrato, es decir mejorar el brillo.

Se debe recordar la gran influencia de los coloides como la gelatina o los compuestos aromáticos como el cresol en la producción de recubrimientos de estaño liso, uniforme y brillante. Los diferentes modos de actuar de los distintos coloides se deben referir probablemente a las diferentes clases de formación, tamaño, longitud y anchura de los espacios intermicelares que dejan entre sí los coloides, donde se alojan los iones metálicos que se posan en el cátodo en una determinada orientación.

Como los agentes de adición agregados al baño no fueron suficientes para lograr el brillo deseado, se empleo otra sustancia el **ÁCIDO TARTÁRICO** para mejorar el aspecto del sustrato metálico.

Condiciones de operación:

Temperatura	30 °C
Tiempo	3 min.
Densidad de corriente	1 A/dm ²
Voltaje	0.2 volt.
Volumen de solución	200 ml.

Composición del baño:

Sulfato de estaño	54 gr/l
Ácido sulfúrico	100 gr/l
Cresol	1 gr/l
β -naftol	1 gr/l
Gelatina	2 gr/l

Para establecer el porcentaje de ácido tartárico más apropiado, se fue añadiendo al baño paulatinamente pequeñas cantidades de este ácido. Se varió el contenido de ácido tartárico desde 0.1 hasta 0.3 g/l manteniendo constante las composiciones de las sustancias restantes.

Concentración de Ácido Tartárico = 0.1gr/l

Se produjo un depósito con un aumento poco significativo del brillo, sin mucha homogeneidad y un aceptable poder penetrante de la película en la zona más cercana al ánodo.

Concentración de Ácido Tartárico = 0.2gr/L

El brillo del depósito fue mejor y el recubrimiento en la parte posterior se hizo más completo y homogéneo, esto con lleva a concluir que el ácido tartárico mejora la distribución de la corriente; además sigue manteniendo buena adherencia en la zona más cercana al ánodo.

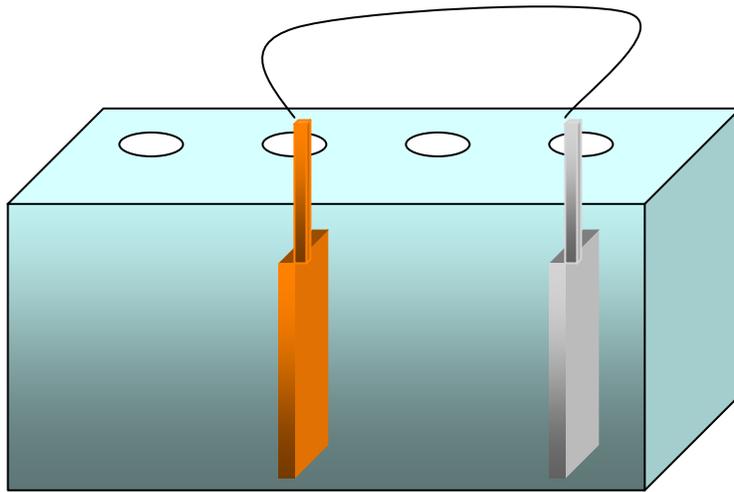
Concentración de Ácido Tartárico = 0.3gr/L

Definitivamente el sustrato en el reverso de la platina es mucho más homogéneo con la adición del ácido tartárico; el acabado superficial mejoró y es aceptable para este trabajo, por ello se eligió este porcentaje de tartárico para lograr el brillo del recubrimiento deseado.

Después de analizar los resultados de la adición de ácido tartárico se decidió trabajar con una cantidad de 0.3 gr/l del mismo en el baño.

5.1.2 Caracterización en celda convencional.

Figura 12. Esquema general de la celda convencional.



En esta sección se presentan una serie de ensayos que fueron realizados con el fin de establecer los niveles de las variables a analizar en la electrodeposición de estaño en platinas de cobre. Se realizaron en una celda de vidrio con forma rectangular de 10 cm. de ancho por 20 cm. de largo y 10 cm. de alto, como se aprecia en la Figura 12.

Selección de la densidad de corriente. Teniendo en cuenta el rango de densidades de corriente obtenidos mediante la celda Hull se realizó una serie de ensayos para 1, 2, 3 y 4 A/dm². Estos experimentos permitieron elegir el valor de **1 A/dm²** por mostrar el más alto rendimiento de corriente y un sustrato metálico más homogéneo y brillante.

Selección del electrolito adecuado. Como se describió anteriormente existen dos grupos de baños de estaño, ácidos y alcalinos. Por ser los baños ácidos los que presentan las mejores características de eficiencia y potencia de depósito se seleccionó este tipo de baño para realizar el estudio. Sin embargo, de los diferentes tipos de baños ácidos como los cloruros, sulfatos, fluoruros, fluosilicatos, fluoboratos, percloratos y sulfonatos el más destacado ha sido el sulfato.

Baño ácido de sulfato de estaño.

Composición del baño:

Sulfato de estaño	54gr/l
Ácido sulfúrico	100gr/l
Cresol	1gr/l
β -naftol	1gr/l
Gelatina	2gr/l
Ácido tartárico	0.3gr/l

Condiciones de trabajo:

pH: 1.8

Densidad de corriente: 1 A/dm²

Tiempo: 3 minutos

Ánodo: Grafito

Cátodo: Cobre

Con el fin de analizar el comportamiento de los ánodos consumibles de estaño se encontró en la literatura ^[9] que el electrolito más conveniente para trabajar es el siguiente:

Baño de ácido sulfúrico.

Composición del baño:

Ácido sulfúrico	100 gr.
Estaño (disuelto anódicamente)	36 grs.

Condiciones de trabajo:

Corriente: 0.5 A

Tiempo: 30 minutos.

El ensayo con ácido sulfúrico consta de dos etapas:

- **Disolución del ánodo.** Para disolver la cantidad de estaño que se requiere en el baño se necesitó de unas condiciones de operación elevadas, así: al utilizar una corriente de 0.5 Amperios durante 30 minutos solo se logro disolver 0.69 gramos de estaño. Por esta razón se intentó trabajar con una corriente de 2 Amperios para disolver una mayor cantidad de estaño en un menor tiempo lo cual produjo que la platina de estaño se quemará y se precipitarán una gran cantidad de lodos.
- **Electrodeposición de estaño.** Es necesario filtrar la solución antes de realizar el depósito. Se obtuvo un sustrato metálico de una apariencia indeseable "rugosa", de fácil remoción, y, de un espesor de película muy pequeño.

Lo anterior fue determinante en la elección del electrolito apropiado para el estañado de las platinas de cobre, debido a que los problemas que se presentaban en electrolito de ácido sulfúrico no se dieron al usar el de sulfato de estaño.

Por lo tanto se decidió trabajar con el electrolito de sulfato de estaño por presentar las siguientes ventajas respecto al baño de ácido sulfúrico:

- Usan pequeñas densidades de corriente
- Tiempos muy cortos de depósito.
- Películas homogéneas, lisas, y de mayor espesor.
- Los agentes de adición secundarios retardan la formación de lodos.
- Elevado rendimiento electrolítico.

Selección de los electrodos adecuados. Con base en la bibliografía se determinó inicialmente el uso de un ánodo de grafito, pues este no interfiere en el proceso de electrodeposición debido a que es insoluble y por ende no reacciona, ni contamina el baño; y especialmente por tener una alta conductividad eléctrica.

Sin embargo, se encontró que la adquisición del grafito tiene costos muy elevados y la concentración del sulfato de estaño en el baño a medida que se realizan los recubrimientos va disminuyendo; por lo anterior, se buscó una nueva alternativa para evitar estos inconvenientes.

En busca de una solución se halló en la literatura que la utilización de ánodos de estaño puro es de gran ayuda, pues a medida que se descargan los iones de estaño en el sustrato desde la solución de sulfato de estaño, la disolución del ánodo compensa este decrecimiento. Además los ánodos de estaño forman con metales extraños una gran cantidad de lodos que se precipitan en la solución sin afectar el depósito. Para corroborar lo anterior el baño se sometió a un análisis de absorción atómica y se compararon 3 muestras así:

Muestra 1. Electrolito inicial (sin utilizar)

Muestra 2. Electrolito ánodo de grafito

Muestra 3. Electrolito usando ánodo de estaño.

Los resultados del análisis químico realizado a tres muestras líquidas fueron los siguientes:

Muestra 1: 61.53 g/l

Muestra 2: 20.19 g/l

Muestra 3: 53.84 g/l

De estos resultados se concluye que el mejor electrodo de trabajo es el de estaño porque como se observa en los resultados la muestra 3 tenía una mayor concentración de estaño a pesar de que con ella se realizaron una gran cantidad de electrodeposiciones. En cambio en la muestra 2 que uso el grafito como ánodo presento una concentración muy baja de estaño.

Se realizó un ensayo comparativo para una serie de platinas para ver el comportamiento de los dos tipos de ánodos al momento de realizar la electrodeposición.

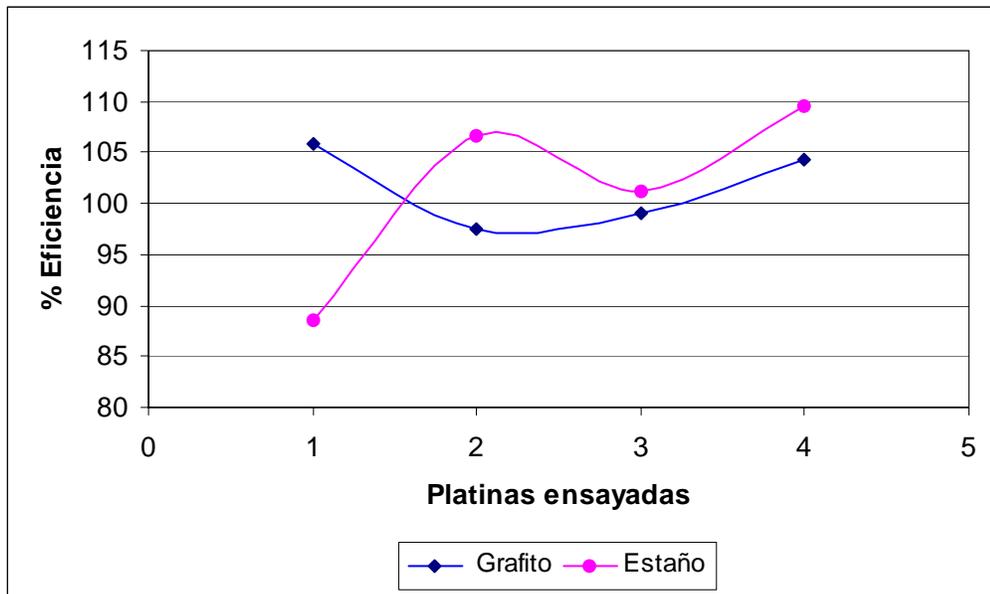
Tabla 5. Resultado de la variación de la eficiencia según el electrodo

ESPECIFICACIONES DE LA PLATINA	EFICIENCIA (%)		TIEMPO (min.)	CORRIENTE (A)	VOLTAJE(V)	
	GRAFITO	ESTAÑO			GRAFITO	ESTAÑO
1a	105,8	88,52	3	0.0672	1.7	0.23
2b	97,47	106,65	3	0.2124	1.84	0.19
3a	98,99	101,2	3	0.185	1.86	0.19
4a	104,33	109,62	3	0.2422	1.86	0.28

En este ensayo pudo observarse que los voltajes que requieren los ánodos de grafito para mantener la corriente aplicada son altos en comparación con los electrodos de estaño como se observa en la Tabla 5. Este comportamiento se debe a que en el caso de trabajar con ánodos de estaño existe mayor cantidad de iones del metal que transportan la corriente hacia al cátodo aumentando la conductividad del electrolito y por ende disminuyendo el voltaje necesario para alcanzar la corriente requerida.

Se observó además que en el grafito hay desprendimiento de pequeñas partículas que contaminan el baño y pueden producir compuestos insolubles que consumen una pequeña porción de corriente disminuyendo así la eficiencia del proceso

Figura 13. Comparación del ánodo de estaño y de grafito según la eficiencia.

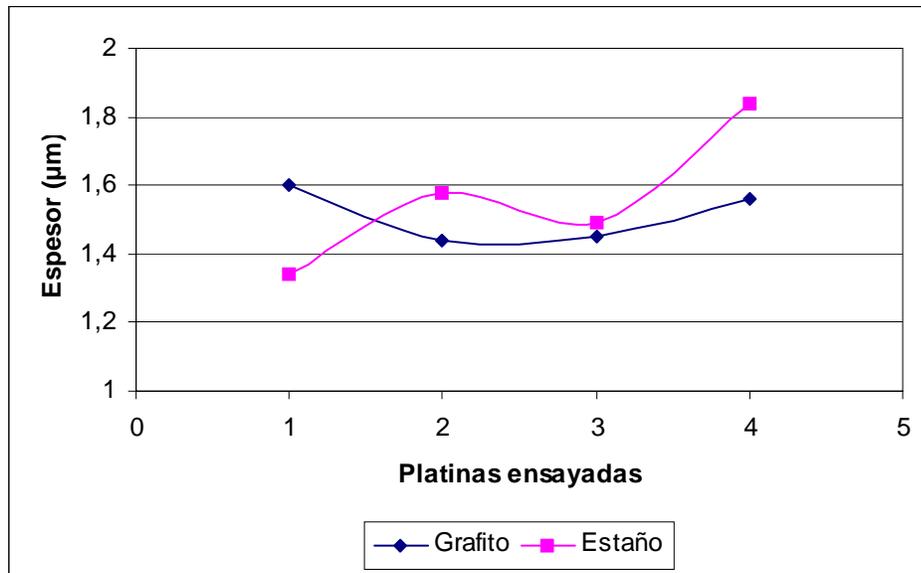


En la Figura 13 puede apreciarse como hay valores más altos de eficiencia cuando se utiliza un ánodo de estaño en lugar que uno de grafito, pero este parámetro no es suficiente para elegir como ánodo de trabajo al estaño, por lo cual en este mismo ensayo se analizó otra característica del recubrimiento como fue los valores de los espesores para confirmar los resultados anteriores.

Tabla 6. Resultado de la variación del espesor según el electrodo

ESPECIFICACIONES DE LA PLATINA	ESPESOR (µm.)		TIEMPO (min.)	CORRIENTE (A)	VOLTAJE(V)	
	GRAFITO	ESTAÑO			GRAFITO	ESTAÑO
1a	1,6	1,34	3	0.0672	1.7	0.23
2b	1,44	1,58	3	0.2124	1.84	0.19
3a	1,45	1,49	3	0.185	1.86	0.19
4a	1,56	1,84	3	0.2422	1.86	0.28

Figura 14. Comparación del ánodo de estaño y de grafito según el espesor.



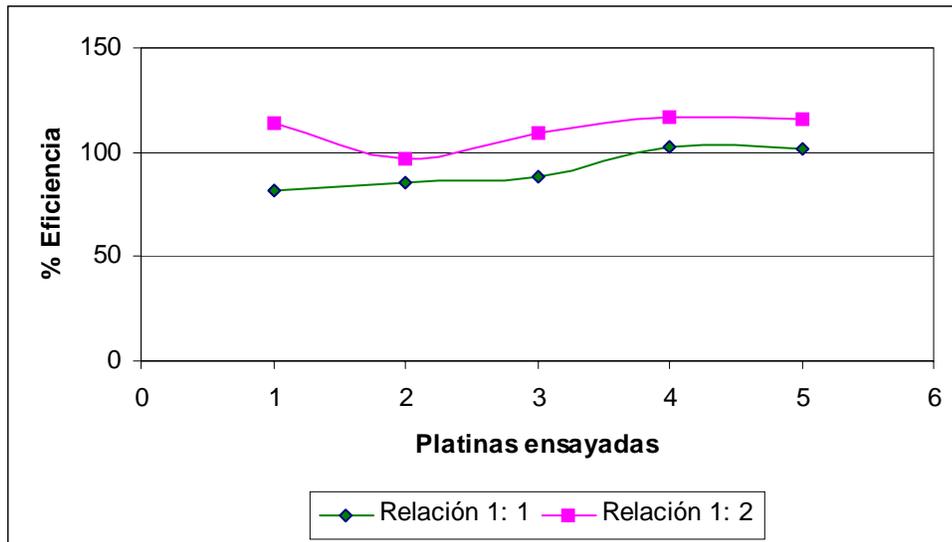
Al analizar la magnitud del espesor, se determinó que el ánodo de estaño desarrolla grosores de película un poco mayores que el de grafito como se muestra en la Figura 14.

Selección del área efectiva entre electrodos. En la elección del área más recomendada para la deposición del estaño se compararon dos clases de relaciones, la primera, en la cual el área del cátodo es igual al área del ánodo (1:1) y en la segunda, el área del cátodo es la mitad del área del ánodo (1:2). Se realizó el ensayo comparando las dos distintas relaciones contra los valores de eficiencia de 10 platinas diferentes. Los datos se reportan en la Tabla 7

Tabla 7. Influencia de la relación de áreas cátodo-ánodo en la eficiencia

ESPECIFICACIONES DE LAS PLATINAS		EFICIENCIA (%)	TIEMPO	CORRIENTE	VOLTAJE
			(min.)	(A)	(V)
Relación 1:1	1	82	2	0.0672	1.6
	2	85.55	2	0.1116	1.91
	3	88.04	2	0.185	1.9
	4	103	2	0.2422	1.96
	5	102	2	0.371	2.12
Relación 1:2	1	114	2	0.1448	1.56
	2	96.66	2	0.2124	1.95
	3	109	2	0.3338	1.9
	4	117	2	0.4658	1.93
	5	116	2	0.6638	2.10

Figura 15. Relación de áreas cátodo-ánodo en función de la eficiencia



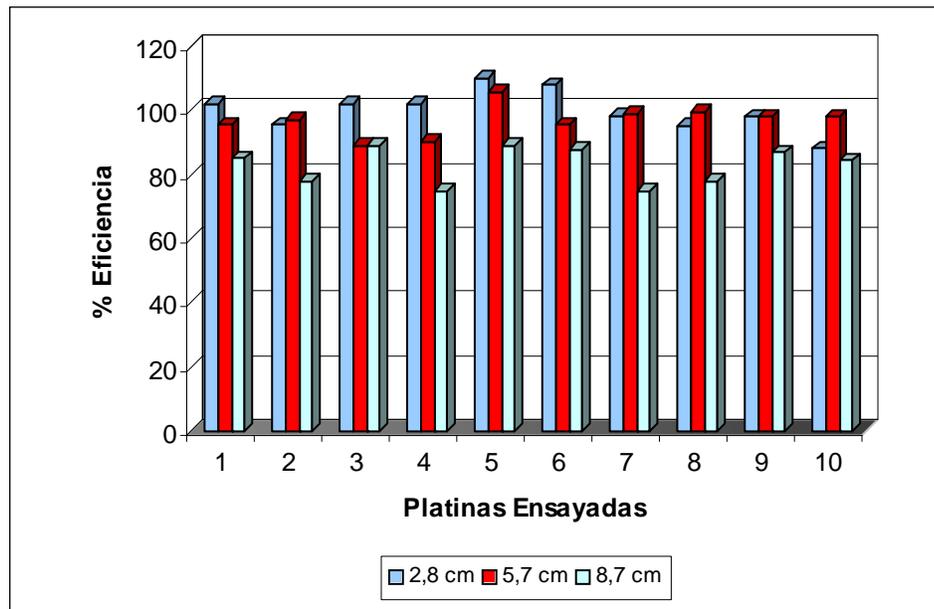
El depósito metálico realizado con un ánodo dos veces más grande que el cátodo produjo las mayores eficiencias, que la segunda opción de relación de áreas de trabajo (Figura 15), porque el ánodo de la forma enunciada tendrá una mayor área efectiva para la disolución, y, de este modo se asegura que las zonas inactivas en el cátodo sean mínimas.

Selección de la distancia adecuada entre electrodos. Para seleccionar la distancia entre electrodos que permitió obtener las eficiencias más altas y el espesor objetivo se tuvieron en cuenta tres distancias: 2.8 cm., 5.7 cm., y 8.7 cm. Los resultados obtenidos mediante esta celda se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados experimentales de eficiencia de corriente catódica contra la distancia entre electrodos

ESPECIFICACIONES DE LA PLATINA	EFICIENCIA (%)			TIEMPO (min.)	CORRIENTE (A)	VOLTAJE (V)
	2.8 cm.	5.7 cm.	8.7 cm.			
1a	102	95,6	85	3	0.0672	1.6
1b	95,62	97,2	78	3	0.1448	1.7
2a	102	89,3	89	3	0.1116	1.9
2b	102	90,2	75	3	0.2124	1.95
3a	110	106	89	3	0.185	1.9
3b	108	95,6	88	3	0.3338	1.95
4a	98,45	99	75	3	0.2422	1.96
4b	95,13	99,6	78	3	0.4658	1.9
5a	98	98	87	3	0.371	2.0
5b	88,12	98,1	84,5	3	0.6638	2.01

Figura 16. Determinación de la distancia entre electrodos en función de la eficiencia.



Mediante los resultados de los experimentos se pudo ver que el mejor comportamiento lo mostró la distancia entre electrodos de 5.7 cm. puesto que arrojó las mejores eficiencias (Figura 16) y mostró el mejor acabo superficial.

Las eficiencias de las piezas a una distancia de 2.8 cm. entre electrodos fue alta debido a que la resistencia del electrolito disminuye a medida que se reduce la distancia, por tanto la tensión decae, pero la superficie del deposito fue irregular y opaca. Para una distancia de 8.7 cm. las eficiencias se redujeron debido a que el voltaje aplicado no fue utilizado en su mayor parte en la deposición del metal sino en evitar la disminución de la corriente debido al aumento de la resistencia del electrolito.

Determinación del intervalo de tiempo. Este ensayo se realizó con el objetivo de establecer los rangos de trabajo de la variable independiente: tiempo, para lo cual se seleccionó la platina más representativa (3a) teniendo en cuenta que mostraba el mejor acabado superficial. Los resultados obtenidos de la platina se indican en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados de la variación de la eficiencia y el espesor con el tiempo.

TIEMPO (min.)	VOLTAJE (V)	CORRIENTE (A)	EFICIENCIA (%)	ESPEJOR ($\mu\text{m.}$)
3	0.19	0.067	91.21	1.38
5	0.18	0.1116	99	2.52
7	0.022	0.185	93.32	3.30
10	0.18	0.2422	96	4.85

Figura 17. Variación del porcentaje de eficiencia con el tiempo

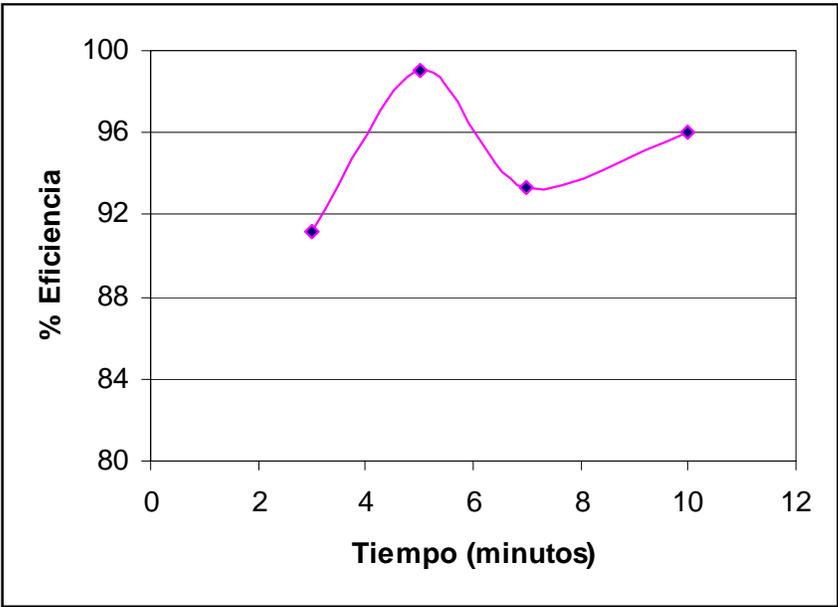
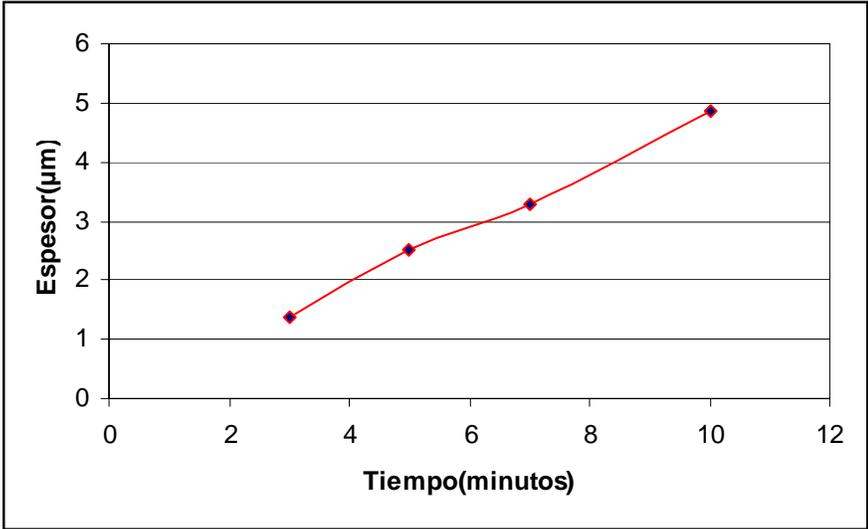


Figura 18. Variación del espesor con el tiempo



En la Figura 17 se muestra como la mejor eficiencia se registró para un tiempo de 5 min., siendo su espesor de 2.52 μm . Sin embargo uno de los objetivos del presente trabajo es alcanzar un espesor de película cercano a los 4.5 μm . Se fijó el rango entre los 7 y 10 min., por arrojar valores de espesor más próximos a los requeridos, ver la Figura 18.

Determinación del intervalo de la temperatura. Los rangos de la temperatura de trabajo se tomaron de la bibliografía consultada, entre 30°C y 50°C. Las temperaturas más elevadas no son recomendables por provocar la precipitación de compuestos insolubles en el baño debido a la transformación del ion estannoso en estánnico.

5.2 ENSAYOS FINALES

El objetivo principal de estos ensayos fue determinar las condiciones más apropiadas que permitieron obtener las mejores propiedades físicas (porosidad, adherencia, brillo, entre otras) en los depósitos electrolíticos de estaño. Para realizar una adecuada evaluación de los ensayos finales obtenidos se hizo un diseño experimental que permitió conocer la influencia de cada una de las variables elegidas y su interacción con las otras para obtener la respuesta deseada.

Para realizar los ensayos finales como se describió anteriormente se seleccionaron 8 platinas de las cuales se cortaron 2 replicas de las platinas 6, 7 y 8 con el objetivo de verificar los resultados y analizar el error experimental.

El diseño estadístico que se tomó como herramienta fundamental para la investigación del efecto de las variables fue un diseño factorial 2^n , en donde el 2 indica que las variables independientes seleccionadas trabajarán con un nivel máximo y uno mínimo; n representa el número de variables independientes seleccionadas y el resultado de 2^n el número de ensayos a realizar.

Las variables objeto de estudio son tres y por tanto el número de ensayos será 8; las variables dependientes o respuesta que se analizaron fueron:

- Eficiencia de corriente
- Espesor de la capa.

Adicionalmente a los 8 ensayos se realizaron 4 pruebas repetitivas en el punto central del diseño, lo cual permitió calcular el error experimental.

Teniendo en cuenta los resultados de los ensayos preliminares y algunos datos bibliográficos, se presentan en la Tabla 10 los rangos de las variables independientes que son objeto de investigación.

Tabla 10. Rangos de trabajo establecidos mediante los ensayos preliminares.

VARIABLE	CÓDIGO	NIVEL INFERIOR	NIVEL SUPERIOR
Tiempo	A	7	10
Temperatura	B	30	50
pH	C	1	2

Para llevar a cabo los ensayos finales se trabajó con una densidad de corriente de 1 A/dm² y con agitación inicial del baño que contribuye a homogeneizar las condiciones de la solución presente en la celda de electrodeposición.

La composición del baño ácido de sulfato de estaño fue:

Sulfato de estaño 54gr/l

Ácido sulfúrico 100gr/l

Cresol 1gr/l

β-naftol 1gr/l

Gelatina 2gr/l

Ácido tartárico 0.3gr/l

Ánodos: Estaño puro fundido y laminado

Cátodos: Platinas de cobre.

En la tabla 11 se pueden observar las 12 combinaciones del diseño, el signo (+) indica que la variable está en su valor superior y el negativo (-) en su valor inferior; los valores de las repeticiones son valores intermedios por lo que se representa por 0.

Tabla 11. Interacciones entre las variables del diseño experimental al azar.

ENSAYO	COMBINACIÓN	VARIABLES		
		A	B	C
1	1	-	-	-
2	ab	+	+	-
3	R ₄	0	0	0
4	bc	-	+	+
5	a	+	-	-
6	R ₂	0	0	0
7	c	-	-	+
8	b	-	+	-
9	abc	+	+	+
10	R ₃	0	0	0
11	ac	+	-	+
12	R ₁	0	0	0

Para los diferentes ensayos se registraron los voltajes de cada platina y sus valores se reportan en la Tabla 12.

Tabla 12. Voltajes leídos para los diferentes ensayos.

PLATINA ENSAYO		VOLTAJE REGISTRADO (V)						
		6a	6b	7a	7b	8a	8b	9
1	1	0.34	0.33	0.33	0.32	0.33	0.32	0.29
2	a	0.34	0.345	0.33	0.33	0.33	0.28	0.25
3	b	0.36	0.35	0.11	0.11	0.10	0.11	0.05
4	ab	0.33	0.32	0.32	0.32	0.33	0.36	0.36
5	c	0.31	0.32	0.31	0.31	0.31	0.32	0.30
6	ac	0.24	0.25	0.19	0.20	0.23	0.23	0.14
7	bc	0.30	0.32	0.32	0.30	0.32	0.34	0.34
8	abc	0.27	0.28	0.26	0.30	0.25	0.25	0.15
9	R ₁	0.22	0.21	0.22	0.21	0.21	0.20	0.17
10	R ₂	0.34	0.34	0.30	0.33	0.32	0.32	0.30
11	R ₃	0.24	0.25	0.24	0.23	0.27	0.27	0.20
12	R ₄	0.70	1.60	1.60	1.60	0.30	0.26	0.30

5.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

En la Tabla 13 pueden apreciar los resultados obtenidos para las eficiencias alcanzadas en el proceso, los valores se obtuvieron calculando la relación entre la masa teórica depositada mediante la ley de Faraday y la masa real de la película y; en la Tabla 14 se presentan los espesores alcanzados por el sustrato.

Tabla 13. Resultados de la eficiencia para la electrodeposición de estaño en platinas de cobre aplicando el diseño factorial 2^3

PLATINA ENSAYO		% EFICIENCIA						
		6a	6b	7a	7b	8a	8b	9
1	1	95.70	93.47	94.4	94.4	97.06	102	96.05
2	a	95.64	20.62	102	101	101	97.30	79.75
3	b	97.81	87.50	108	102	103	95.15	95.77
4	ab	98.95	87.98	93.98	97.64	88.24	96.49	111
5	c	109	99.62	98.63	103	98.10	96.65	97.17
6	ac	87.77	100	95.35	93.55	99.35	94.99	106
7	bc	96.34	99.34	117	102	94.71	102	99.63
8	abc	83.95	104	101	101	100	101	100
9	R ₁	74.80	86.48	92.28	90.74	97.17	94.08	97.37
10	R ₂	78.58	85.44	100	94.63	99.20	104	102
11	R ₃	85.58	101	85.3	92.45	94.09	97.44	98.98
12	R ₄	101	95.47	106	102	98.52	96.43	97.68

Tabla 14. Resultados de los espesores para la electrodeposición de estaño en platinas de cobre aplicando el diseño factorial 2^3

PLATINA ENSAYO		ESPESOR ($\mu\text{m.}$)						
		6a	6b	7a	7b	8a	8b	9
1	1	3.32	3.30	3.44	3.34	3.43	3.60	3.39
2	a	4.84	1.04	5.17	5.11	5.11	4.92	4.03
3	b	3.46	3.09	3.83	3.64	3.64	3.36	3.39
4	ab	5	4.45	4.75	4.94	4.46	4.87	5.62
5	c	3.87	3.52	3.50	3.66	3.47	3.41	3.44
6	ac	4.44	5.09	4.81	4.73	5.02	4.8	5.37
7	bc	3.41	3.52	4.16	3.62	3.35	3.61	3.52
8	abc	4.24	5.28	5.11	5.13	5.06	5.15	5.07
9	R ₁	3.21	3.71	3.96	3.89	4.17	4.04	4.18
10	R ₂	3.37	3.67	4.29	4.06	4.26	4.48	4.38
11	R ₃	3.68	4.36	3.66	3.97	4.04	4.19	4.25
12	R ₄	4.35	4.10	4.58	4.39	4.23	4.14	4.20

El análisis estadístico con ayuda de herramientas computacionales se le realizó a todas las platinas de los ensayos finales, debido a que el comportamiento de las diferentes platinas fue similar en cuanto los resultados del análisis estadístico. Los resultados del análisis estadístico que se mostraran fueron los hechos a la platina 8a.

Por medio del software se pudo comprobar la reproducibilidad de los resultados, la interacción entre las variables y los efectos e influencia de estas sobre el espesor y la eficiencia. El procedimiento que se llevo a cabo para el desarrollo de este paquete fue el siguiente:

- Se estableció una relación matemática que permitió correlacionar las variables y predecir así el comportamiento de la eficiencia y del espesor para valores no establecidos en el sistema estudiado. El polinomio respuesta se debe considerarse como una aproximación solamente dentro de la región cubierta de las variables estudiadas en el experimento y no es extrapolable.
- Para establecer la variable que más influye positiva o negativamente en el proceso de electrodeposición se utilizó las curvas de PARETO.
- Además, se utilizó una tabla de doble entrada que permitió establecer la interacción separada de los efectos de cada variable, donde cada vértice representa su correspondiente interacción. Para ello se elabora una tabla en la que se encuentra las interacciones en sus niveles máximos y mínimos solamente. El punto intermedio no se tiene en cuenta porque se considera que se encuentra dentro del rango de valores que generan un área de trabajo.

El polinomio respuesta para el espesor obtenido mediante el software fue el siguiente.

$$\text{Espesor} = 0.01 + 0.065 \times pH - 9.17 * 10^{-4} \times T \times t + 0.52 \times t \quad (28)$$

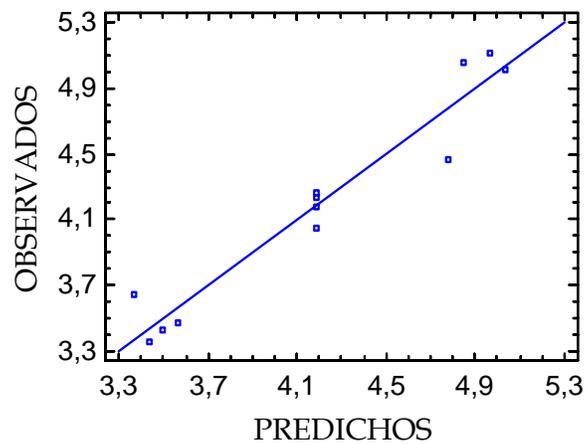
Donde:

T: Temperatura [°C]

t: Tiempo [minutos].

En a Figura 19 se observa la buena reproducibilidad de los datos obtenidos, ya que se advierte un comportamiento lineal en los dos tipos de resultados (datos experimentales-datos del polinomio respuesta)

Figura 19. Grafica comparativa de los resultados de espesor



También se efectuó un análisis del comportamiento de cada variable de manera independiente, así como sus interacciones en el llamado efecto combinado de variables sobre el espesor, haciendo uso del diagrama de Pareto como se muestra en la figura 20.

En la Figura 20 se puede apreciar que el tiempo es la variable independiente que más influye en el espesor de la película depositada. Se debe tener en

cuenta que la longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado, que corresponde al efecto estimado dividido por el error estándar.

La línea vertical se usa para juzgar cuales efectos son estadísticamente significantes. Las barras que se extienden después de la línea corresponden a efectos que son estadísticamente significantes para un nivel de confianza del 95%. Por ende los demás efectos como temperatura y pH no son tan significativos como el tiempo en el intervalo estudiado.

Figura 20. Diagrama de barras estandarizado para el espesor (Pareto)

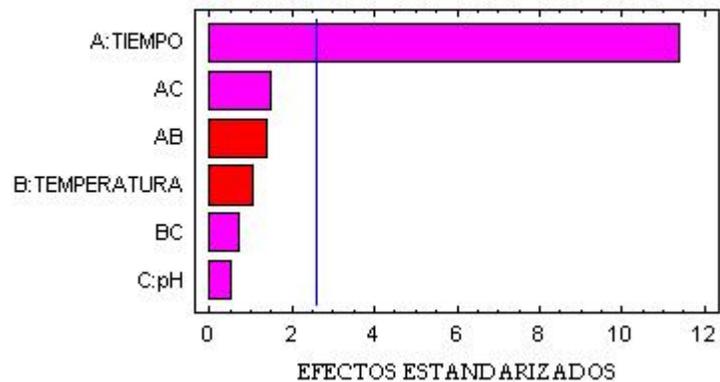
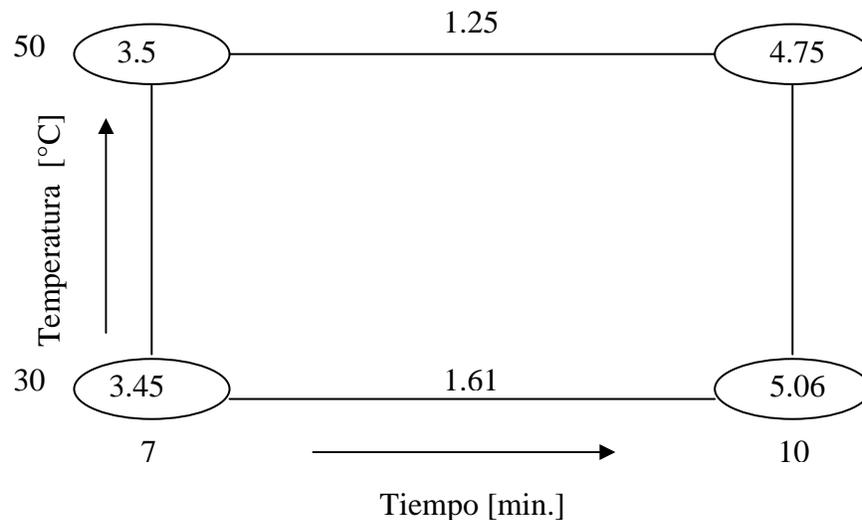


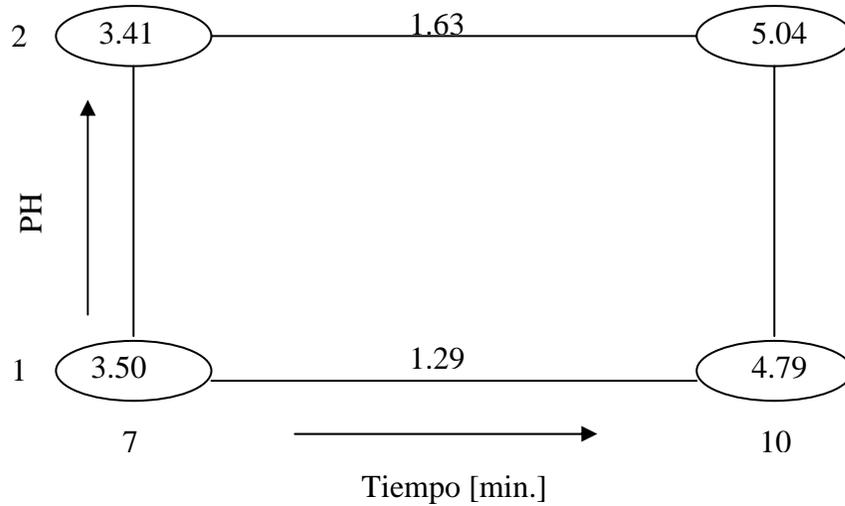
Figura 21. Tabla de doble entrada para la electrodeposición del estaño (Temperatura vs. Tiempo)



En la Figura 21 se destaca que a 30 °C el aumento del tiempo sobre el espesor es de 1.61 unidades mientras que a 58 °C este efecto es de 1.25 unidades. El efecto del aumento del tiempo en el crecimiento del espesor de la película no es tan marcado a altas temperaturas, como si lo es a bajas temperaturas.

Este comportamiento se debe precisamente a que el aumento de la temperatura aumenta la cinética del proceso y se producen depósitos de grano grueso débiles y de poca adherencia. Además, favorece la formación de compuestos insolubles en el ánodo que se concentran en el baño y producen perturbaciones y manchas en los recubrimientos. Los compuestos insolubles que se generan en el baño pueden ser debidos a la transformación del ion estannoso en estánnico y a las sustancias coloidales presentes en el baño como la gelatina, el cresol y el β -naftol.

Figura 22. Tabla de doble entrada para la electrodeposición del estaño. (pH vs. Tiempo)



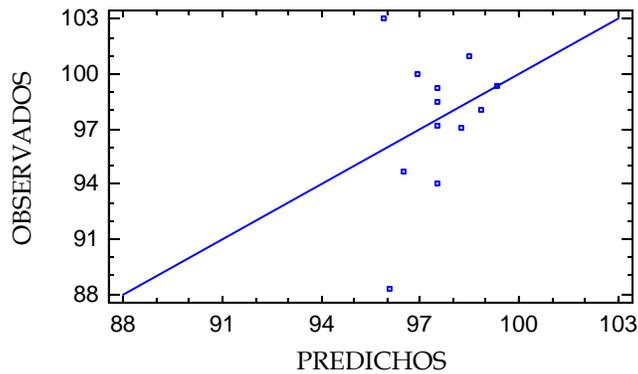
Según la Figura 22 se observa que a un pH de 1 el aumento del tiempo sobre el espesor tiene un efecto de 1.29 unidades, mientras que a un pH de 2 este efecto tiene un valor de 1.63, esto nos indica que el efecto del aumento del tiempo sobre el espesor es más significativo a un pH de 2 que a un pH de 1; pero no se puede decir algo más significativo sobre el efecto del aumento del pH debido a que en esta investigación el intervalo del pH tomado fue muy estrecho.

El polinomio respuesta de la eficiencia obtenida mediante el paquete computacional fue el siguiente:

$$\%E = 101.24 + 0.07 * pH - 0.12 * T + 0.08 * t * pH \quad (29)$$

En la Figura 23 se aprecia que no existe reproducibilidad de los datos de eficiencia, puesto que no presentan un comportamiento lineal y por lo tanto su ajuste a un modelo estadístico no se puede dar bajo estas condiciones.

Figura 23. Grafica comparativa de los resultados de eficiencia



El comportamiento de la eficiencia en los diferentes ensayos se analizara según los resultados obtenidos:

Los valores de eficiencia reportados estuvieron en un rango de 85-105%, las pérdidas del valor de la eficiencia catódica se debieron a que la totalidad de la corriente aplicada no se utilizó en la electrodeposición, sino que parte de ella se uso en la evolución de hidrógeno, que no se producía constantemente en todos los ensayos sino dependiendo de las condiciones aplicadas; por esto se presentaron valores de eficiencia por encima del 100%.

Un factor importante en la variación de la eficiencia fue la distribución no homogénea de la corriente a lo largo de la platina, pues en los bordes debido

a su presentación de aristas cuadradas, generaban zonas activas de alta densidad de corriente que provocaron depósitos de polvos de estaño.

Figura 24. Presentaciones de las platinas de cobre



Así mismo, si se analizan los resultados obtenidos de los ensayos finales sin tener en cuenta el método estadístico, se puede observar como las condiciones de operación que arrojaron los mejores resultados en términos de eficiencia fueron:

Tiempo: 8.5 minutos

Temperatura: 40 ° C

pH: 1.5.

Lo anterior era de esperarse ya que para temperaturas superiores a los 40°C se favorece la formación de cristales de gran tamaño, formación de lodos, disminución de la polarización catódica y de las propiedades físicas del recubrimiento.

En la Fotografía 10 se observan las platinas 6, 7, 8, 9 y 10 que fueron sometidas a las condiciones antes mencionadas.

Fotografía 10. Aspecto superficial de las platinas estañadas a $T = 40^{\circ}\text{C}$, $t = 8.5$ min. y $\text{pH} = 1.5$.



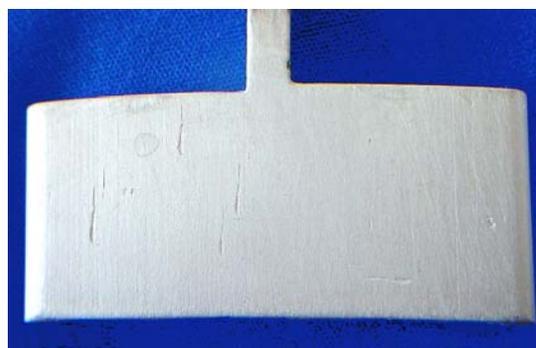
(a)



(b)



(c)



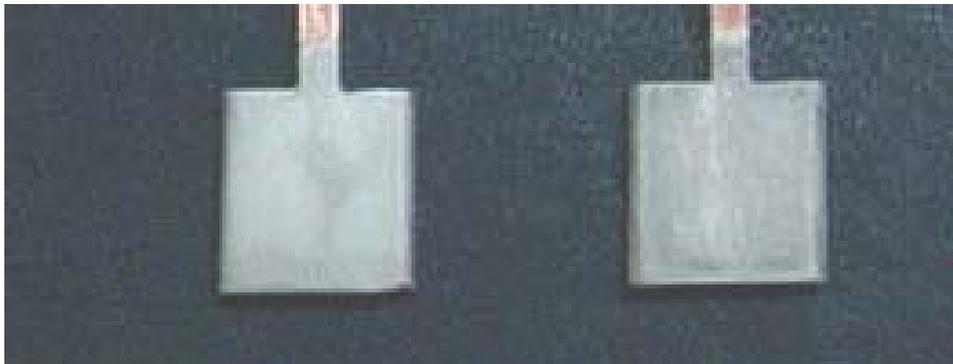
(d)



(e)

Se presenta a continuación una platina ensayada a unas condiciones muy diferentes, para hacer el contraste entre una muestra estañada a 40°C como la mostrada en la Fotografía 10b y otra a 50°C (Fotografía 11) con el fin de observar las diferencias en el aspecto superficial de la pieza.

Fotografía 11. Aspecto superficial de una platina estañada a $T = 50^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min. y $\text{pH} = 1$.



Las probetas ensayadas a una temperatura de 50°C mostraron un acabado superficial poco aceptable, presentaron un recubrimiento rugoso y manchado debido a las razones antes expuestas en la teoría. Caso contrario sucedió con las platinas estañadas a 40°C que revelaron un acabo superficial muy lustroso, libre de manchas, liso y homogéneo.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS PRUEBAS DE CALIDAD DEL RECUBRIMIENTO

6.1 ADHERENCIA.

La importancia de una buena adhesión de los recubrimientos galvánicos, surge del hecho de que sin ella, los depósitos pueden desprenderse al aplicárseles cualquier resistencia a la tensión como resultado de deformaciones mecánicas, cambios de temperatura, desprendimiento de gases ocluidos, o bien corrosión incipiente a través de poros finos. Las causas principales de una adhesión pobre aparente, son:

- La presencia de un material extraño entre el depósito y el metal de base.
- La presencia de una capa débil de metal, ya sea sobre la superficie recubierta o ya sea sobre el depósito inicial.
- La presencia de tensiones en el metal depositado.

En aquellos recubrimientos obtenidos por vía térmica con temperaturas relativamente superiores al punto de fusión del metal de recubrimiento, es fácil que se produzca la aleación entre este metal y el de base, realizándose la unión o adherencia de ambos. Por el contrario, en los depósitos metálicos obtenidos por electrólisis la temperatura del baño está siempre por debajo de los 100 °C, con lo cual es muy difícil, en casos normales, conseguir una aleación. El mecanismo de la adherencia en los depósitos metálicos galvánicos reside, pues, sólo en la acción ejercida por las fuerzas atómicas,

aunque también en algunos casos, por ejemplo, en el aluminio, la unión puede ser puramente mecánica.

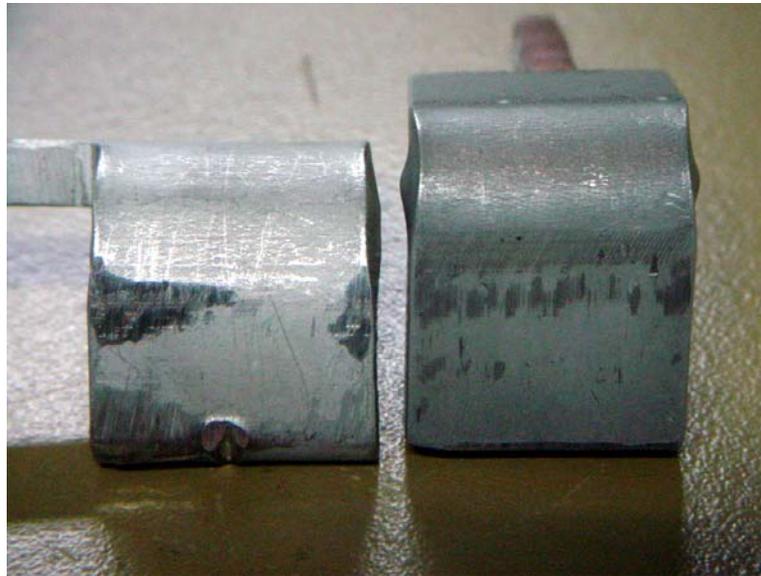
La mejor adherencia se consigue cuando la estructura cristalina del metal base continúa en el recubrimiento, lo cual es posible tanto para metales iguales como diferentes. En las primeras fases del depósito metálico el metal depositado continúa la estructura del metal base. Junto a una buena limpieza de la superficie metálica ejerce también su influencia sobre la adherencia la capacidad de reacción química del metal base.

6.1.1 Resultados del ensayo de Flexión. Este ensayo se realizó bajo la norma NTC. 1 mediante la cual se evaluó la adhesión del estaño al sustrato al aplicársele una tensión normal a la superficie y llevarlo hasta un ángulo de determinado para observar como se comporta el recubrimiento.

Esta prueba se le realizó a dos muestras de cobre estañado, la primera con un espesor de 4 μm , la cual al ser sometida a doblez transversal a 90°, observó un desprendimiento de la capa en la zona posterior a la región donde se aplicó el esfuerzo debido principalmente a que su espesor no es el adecuado para soportar este tipo de esfuerzo mecánico. Ver Fotografía 12 (b)

La segunda platina ensayada tenía un espesor de 11 μm y al ser sometida al ensayo de flexión conservó su apariencia superficial, como se observa en la Fotografía 12 (a). No presentó desprendimiento de la capa, incluso en los extremos donde hubo fricción de la muestra con el mandril, indicando que la capa tiene buena adherencia.

Fotografía 12. Superficie de las platinas estañadas después del ensayo de flexión.



(a)

(b)

6.2 POROSIDAD

Toma gran importancia cuando el metal del recubrimiento es más noble que el metal base, ya que en los poros se crean pilas galvánicas, actuando el metal del recubrimiento como cátodo y el metal base como ánodo, disolviéndose en el agente corrosivo. Cuando el metal del recubrimiento es menos noble que el metal base, el recubrimiento hará las veces de ánodo, depositando el material al interior de los poros, cerrándolos y creando así una capa continúa; el metal base se protege católicamente a expensas del recubrimiento.

Los poros se clasifican en pasantes y enmascarados, siendo los primeros, por estar en contacto directo con el metal base, los que representan mayor riesgo en el caso de recubrimientos con carácter catódico respecto al sustrato; estos

son de más fácil detección. Los poros enmascarados, ofrecen una delgada capa de recubrimiento, de relativa corta duración y poca protección frente al fenómeno corrosivo, tendiendo a ser visibles (pasantes), luego de un tiempo de uso de la pieza. Es la determinación de este tipo de porosidad donde están más justificados los ensayos para la detección.

Los defectos superficiales en el metal base son originados en mayor medida por los poros que por las burbujas de hidrógeno u otras impurezas adheridas a la superficie de aquél. Se ha demostrado que añadiendo a un baño un detergente, éste elimina los poros por impedir la adhesión de grandes burbujas de hidrógeno a la superficie del cátodo.

6.2.1 Resultados ensayo de porosidad. Para determinar las porosidades del recubrimiento se utilizó la prueba del ferroxyl que proviene de la norma francesa NF. A 91.101 de mayo de 1964, cuyos datos están reportados en la Tabla 15.

Tabla 15. Influencia del tiempo de electrodeposición en la porosidad.

Tiempo de electrodeposición	Número de poros por cm ²
7	5
8.5	4
10	3

El análisis de la porosidad indica que un recubrimiento se desempeña satisfactoriamente, cuando el número de poros no sobrepasa los 5 poros/cm² según la norma francesa, en este estudio el número de poros/cm² se encuentra dentro de los límites establecidos por la norma; indicando con esto que el depósito no va a presentar problemas de picado cuando sea cometido ambientes corrosivos.

Aunque el recubrimiento presentó poros, esta condición se vio contrarrestada con el hecho de que el estaño por ser menos noble que el cobre actúa como ánodo en el momento que se crea una pila galvánica entre los dos metales, formando un óxido que cubre aquellas imperfecciones que se dieron en la película metálica formada.

6.3 BRILLO.

El aspecto decorativo, el valor comercial y la inalterabilidad a la corrosión de un objeto provisto de un recubrimiento metálico resultan mucho mejores cuanto más brillante es el recubrimiento. Por otra parte la suciedad no se adhiere tanto a las superficies lisas y brillantes, como a las ásperas y mates.

El brillo de una superficie es mayor cuanto más liso sea dicha superficie. Los rayos luminosos que caen sobre ella se reflejan prácticamente con el mismo ángulo que lo harían en un espejo, por lo cual no hay ninguna dispersión de luz. El problema en la obtención de depósitos metálicos brillantes estriba en producir recubrimientos de grano fino, uniformes y lisos. En la mayoría de los casos esto se logra añadiendo combinaciones en pequeñas cantidades de

mercurio, cadmio, zinc, o derivados orgánicos como glucosa, gelatina, etc., bajo ciertas condiciones de trabajo.

Inicialmente se obtuvieron depósitos mates, opacos y manchados, mediante el control de la densidad de corriente aplicada y de la adición de ácido tartárico se logró obtener depósitos más brillantes, sin manchas y de mejor aspecto.

6.4 DUREZA.

Los recubrimientos metálicos electrodepositados, poseen mayor dureza que los obtenidos por otros métodos de aplicación, debido a la oclusión de hidrógeno y a la adición de otras sustancias que, en última instancia, pasan a hacer parte de la estructura cristalina del metal. No es fácil de estimar la resistencia de un metal frente al desgaste por la cantidad de causas diversas que lo pueden producirlo. En general, la práctica ha mostrado que un metal es tanto más resistente al desgaste cuanto más duro, tenaz y, en parte elástico sea, puesto que un aumento de estas propiedades influye intensamente en contra de la separación mecánica de las partículas de la superficie.

Debido al bajo espesor de la capa del recubrimiento, una medida de dureza por los métodos tradicionales, implicaría deformación de la película, involucrándose el material base en la fuerza que resiste la indentación de la medida; con el fin de subsanar este problema, se utilizan medidas de microdureza, preferencialmente con cargas variables entre 1 y 100 g, buscando que la penetración no supere $1/3$ del espesor del recubrimiento.

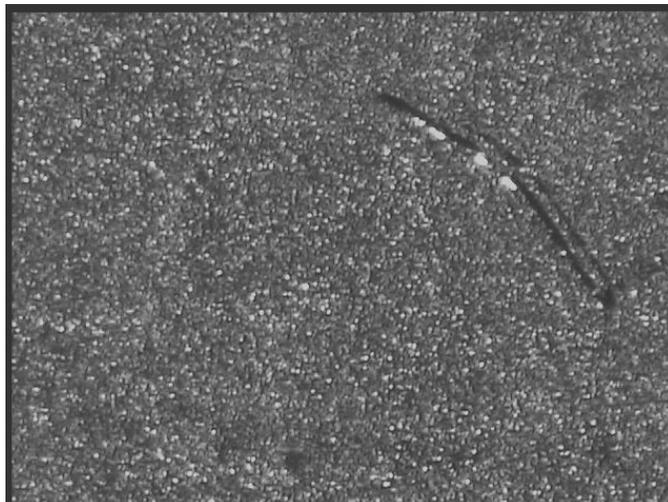
En el caso del recubrimiento analizado una técnica que pudiera medir solo la dureza de la capa depositada sin llegar a medir la dureza del metal base, debido a que el espesor de la película es muy pequeño y sumado a esto el estaño es un metal muy blando por naturaleza.

6.5 MORFOLOGÍA DEL DEPÓSITO FORMADO.

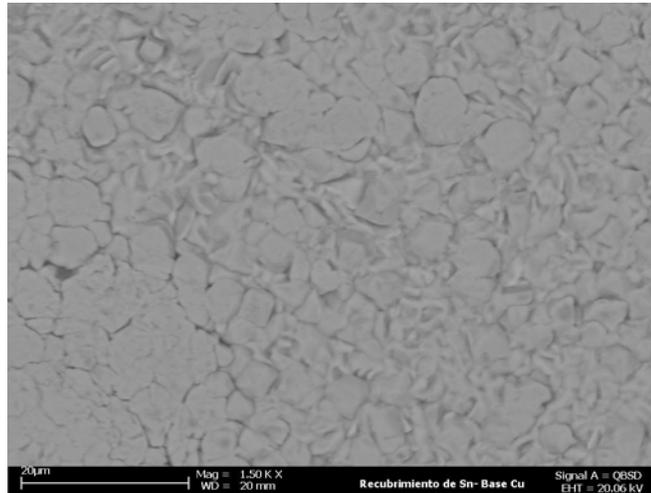
Se realizó un estudio morfológico con la ayuda del microscopio electrónico de barrido LEO 1450VP dotado con un detector de rayos X EDAS-DX Prime del ICP.

En primer lugar se observa un barrido a nivel de la superficie del recubrimiento a diferentes aumentos con el fin de determinar la morfología y la uniformidad del sustrato depositado, veanse Fotografía 13 y 14.

Fotografía 13. Micrografía del aspecto general de los depósitos a 750 X



Fotografía 14. Micrografía del aspecto general de los depósitos a 1500X

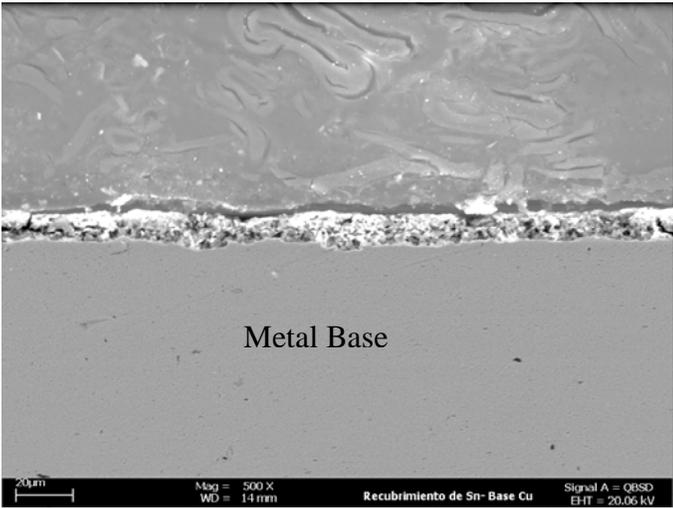


Realizando un análisis de la bibliografía y de la micrografía de la Fotografía 13, se observó el aspecto general del recubrimiento en la cual se apreciaron zonas brillantes debidas a daños mecánicos que ocasionaron poros o zonas sin recubrimiento, que tienen su origen en la preparación de la muestra o en el proceso de fabricación. En cuanto a la preparación de las muestras, éstas sufrieron graves daños en el momento del corte, ya que el personal encargado de esta labor no tuvo los cuidados que ellas requerían, tales daños no se pudieron retirar mediante lija 80 que es la más gruesa. En la Fotografía 14 que fue tomada a mayores aumentos sin ataque, se logró distinguir granos equiaxiales muy similares a los observados en las micrografías tomadas al estaño [26].

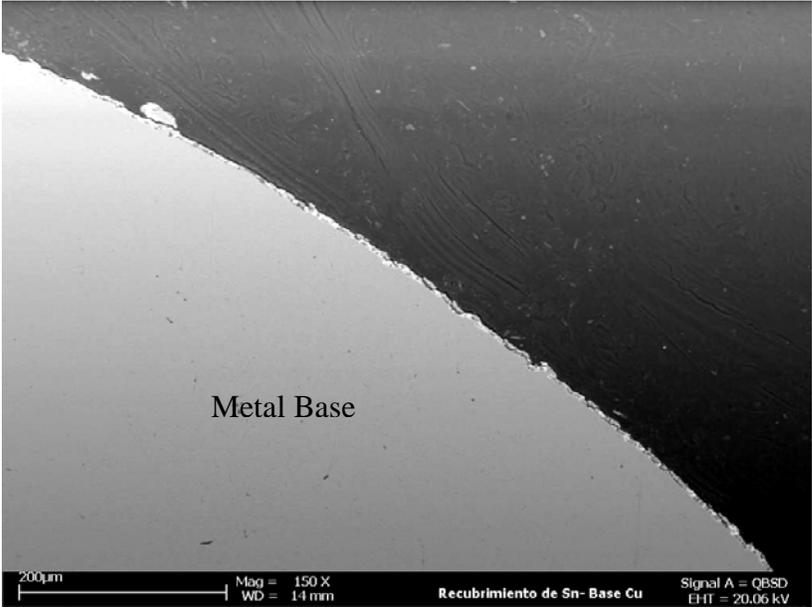
Luego se le realizó a otra probeta un corte transversal con el fin de observar la formación de la capa en sus estados iniciales y en los bordes de la platina. El

recubrimiento se mostró homogéneo, compacto y poroso según las micrografías mostradas en las fotografías 15 y 16.

Fotografía 15. Micrografía del corte transversal de la platina estañada a 500X



Fotografía 16. Micrografía de uno de los bordes de la probeta a 150X



En la Fotografía anterior se observa una capa homogénea y continua a lo largo de la probeta a excepción de algunos puntos en los cuales el recubrimiento se encuentra desprendido debido a daños mecánicos sufridos en el momento de la preparación y montaje de la probeta en el microscopio electrónico de barrido.

7. CONCLUSIONES

- ✚ La composición del baño más adecuada para obtener depósitos de estaño sobre platinas de cobre, homogéneos, compactos y de una aceptable adherencia son los siguientes:

Sulfato de estaño	54 gr/l
Ácido sulfúrico	100 gr/l
Ácido tartárico	0.3 gr/l
Cresol	1 gr/l
B-naftol	1 gr/l
Gelatina	2 gr/l

- ✚ Las condiciones de operación que permitieron alcanzar eficiencias superiores al 95%, sin afectar las propiedades mecánicas del recubrimiento son:

Temperatura	40 °C
Tiempo	8.5 minutos
pH	1.5
Densidad de corriente	1 A/dm ²

- ✚ El electrolito no funciona muy bien recién preparado, al cabo de un cierto tiempo del paso de la corriente el electrolito se activa y empieza a operar con mejores resultados, esto puede explicarse si se tiene en cuenta que los iones de estaño presentes en el baño son especies que necesitan ser activadas para que la electrodeposición tome lugar.

- ✚ En el baño de sulfato es necesario la adición de agentes orgánicos como el ácido tartárico, debido a que mejora notablemente el brillo del depósito de estaño.
- ✚ La presencia del ácido sulfúrico en el baño disminuye notablemente la resistencia del electrólito al paso de la corriente, por lo cual el voltaje necesario para aplicar la corriente requerida en el proceso desciende a medida que la concentración del ácido aumenta.
- ✚ El sulfato de estaño es fácilmente oxidable a sulfato estánnico insoluble, pero se contrarresta este efecto efectivamente con un exceso de ácido sulfúrico. Así mismo, el ácido liberado en las reacciones por su efecto de iones comunes, reduce la concentración del ion estannoso.
- ✚ Las impurezas del baño provenientes de las sustancias químicas, ánodos entre otros, irán poco a poco concentrándose en los baños, produciendo decoloraciones y manchas en el recubrimiento.
- ✚ Una forma de evitar las zonas quemadas, rugosas y manchadas en las probetas es colocar el cátodo lo más paralelo posible al ánodo para que de esta manera la superficie posea el mismo potencial, es decir que se comporte como una superficie equipotencial que permita una distribución homogénea de la corriente a lo largo del cátodo.
- ✚ Mediante el análisis hecho al diseño experimental se pudo deducir que la variable que ejerce mayor efecto en el espesor es el tiempo y este efecto se hace más notorio a bajas temperaturas.

- ✚ En gran medida de la preparación de la superficie dependerá la obtención de recubrimientos lisos, brillantes y homogéneos. La presencia de impurezas como películas de óxido disminuyen o impiden la adherencia del depósito por ello se deben eliminar antes del galvanizado.
- ✚ El análisis del diseño experimental demuestra que el rango de la variable pH fue muy estrecho y mientras el baño se mantenga en un pH suficientemente ácido poseerá un buen comportamiento porque se evitara la precipitación de iones insolubles y conservará una alta conductividad.

8. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio utilizando como fuente de energía un Potenciostato el cual tiene un mayor control de la corriente requerida por el proceso electrolítico debido a que mantiene constante el valor del voltaje permitiendo así una mejor distribución de la corriente.
- Formular un estudio acerca de un aditamento que disminuya la sensibilidad del depósito al rayado, pues esta característica afecta las propiedades del recubrimiento y el aspecto superficial del mismo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ALEXANDRI, S. Galvanotecnia y Galvanoplastia. Barcelona: Serrabima, 1960.

- [2] BLUM, William y HOGABOOM, George. Galvanotecnia y Galvanoplastia. 5 ed. México: McGraw-Hill, 1984. p. 389.

- [3] RENNER, Abner. Electrodeposition of Alloys Principles and Practice. Washington: Academic Press, 1963. Vol. 1. p. 135.

- [4] BURNS, R. y Bradley, W. Recubrimientos Protectores de Metales. Madrid: Interciencias, 1964.

- [5] C. L MANTELL. Ingeniería Electroquímica. Barcelona: Reverte, 1962.

- [6] Glayman, J. Galvanotecnia, Técnica y Procedimientos. 2 ed. Barcelona: Cedel, 1980.

- [7] GRAHAM, Keneth. Manual de Electroquímica. México, 1962. p. 583.

- [8] JONES. Denny. Principles and Prevention of Corrosion. 1996

- [9] LANGFORD, Kenneth. Análisis de Baños Electrolíticos. Madrid: Aguilar, 1963

- [10] MACHU, Willi. Galvanotecnia Moderna. 2 ed. Madrid: Reverte, 1964. p. 451.
- [11] POSADA, Dionisio. Introducción a la Electroquímica. 1980.
- [12] SOLA, Molerá. Recubrimientos de los Metales. Barcelona: Alfaomega Marcombo, 1999.
- [13] WOLFGANG, Forker. Cinética Electroquímica. Buenos Aires: Universitaria de Buenos Aires, 1970.
- [14] ZARATE, G. Métodos de Inferencia Estadística Aplicados en la Investigación. Bucaramanga: UIS, 1992.
- [15] ARCHILA, Edwin y GARCÍA, Mónica. Evaluación de la Corrosión del Acero AISI-SAE 1020 por Medio de Técnicas Electroquímicas en los Sistemas Hidrodinámicos: Salmuera $\text{CO}_2\text{-N}_2$ y Salmuera $\text{H}_2\text{S-N}_2$. Bucaramanga, 2003, 119 p. Trabajo de grado (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas.
- [16] ARDILA, Sergio y RODRÍGUEZ, Martín. Construcción y Operación de una Celda Electrolítica Tipo Mintek, a Nivel de Laboratorio para la Recuperación de Oro a Partir de Soluciones Aurocianuradas. Bucaramanga, 1998, 170 p. Trabajo de grado (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas.
- [17] CHINCHILLA, Gerardo y DURAN, José. Estudio de Algunos

Parámetros en la Electrodeposición de Cobre desde una Solución Ácida de Sulfato de Cobre. Bucaramanga, 1981, 142 p. Trabajo de grado (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas.

- [18] FLOREZ, Cesar. Diseño y Montaje de una Planta para Estañado Electroquímico de Alambres de Acero y Cobre a Nivel de Laboratorio. Bucaramanga, 1990, 94 p. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias Físico-Químicas.
- [19] GARCÍA, Wilfredo. Obtención de Recubrimientos de Níquel-Wolframio Como Sustitutos del Cromo Duro. Bucaramanga, 2001, 87 p. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas.
- [20] VALENTÍN, Cristóbal. Técnicas de Medición de Recubrimientos Metálicos. Buenos Aires: 2000-2002.
- [21] El Estaño y sus Aplicaciones. J. Evans. 1980/1986, No. 124/150. Middlesex, Inglaterra: Internacional Tin Research Institute, 1986. Trimestral.
- [22] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Electrodeposited Coatings of Tin. 1983. (ASTM B 545 - 83).
- [23] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Microscopic examination of a cross-sectional section (ASTM B487 - ISO 1463)

- [24] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Preparation of Copper and Copper-Base Alloys for Electroplating and Conversion Coatings. 1999. (ASTM B 281 - 88)
- [25] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Método Coulombimétrico (ASTM B504 – ISO 2177)
- [26] ASM. Tin and Tin Alloys. En: Metal Handbook. Vol. 9. p 449 - 453
- [27] NORMA TÉCNICA COLOMBIANA. Ensayo de Doblamiento para Productos Metálicos. 2003. (NTC 1)